N° d'enregistrement au
C.N.R.S.

THÈSE DE DOCTORAT D'ÉTAT ÈS SCIENCES PHYSIQUES

présentée

A L'UNIVERSITÉ DE PARIS VI

par

Françoise VERGAND

pour obtenir

le grade de Docteur Ès Sciences

Sujet : Structure cristalline des terres rares en couches minces.
Rôle de la taille des grains.

soutenue le 1972 devant la Commission d'Examen

1 2 DEC. 1972

Y. CAUCHOIS	Président
H. CURIEN	Examinateurs
A. BLANDIN	Examinateurs
C. BONNELLE	Examinateurs
N.F. MOTT	Membre invité

N° d'enregistrement au
C.N.R.S.

THÈSE DE DOCTORAT D'ÉTAT ÈS SCIENCES PHYSIQUES

présentée

A L'UNIVERSITÉ DE PARIS VI

par

Françoise VERGAND

pour obtenir
le grade de Docteur Ès Sciences

Sujet : Structure cristalline des terres rares en couches minces.
Rôle de la taille des grains.

soutenue le 1972 devant la Commission d'Examen

Y. CAUCHOIS	Président
H. CURIEN	Examinateurs
A. BLANDIN	Examinateurs
C. BONNELLE	Examinateurs
N.F. MOTT	Membre invité

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

J'adresse ma profonde gratitude à Mademoiselle Y. CAUCHOIS, Professeur à l'Université de Paris VI, Directeur du Laboratoire de Chimie Physique. Après m'avoir accueillie dans son laboratoire, elle a mis à ma disposition tous les moyens nécessaires à la réalisation des expériences et m'a prodigué ses nombreux encouragements.

Madame C. BONNELLE, Professeur à l'Université de Paris VI, m'a initiée à la recherche et a largement contribué à l'orientation de ce travail. Elle m'a constamment apporté ses précieux conseils ; elle m'a beaucoup aidée lors de la rédaction du texte par de nombreuses suggestions principalement pour l'interprétation des résultats. Je tiens à lui exprimer ma profonde reconnaissance.

J'ai pu profiter de fructueuses discussions avec Monsieur le Professeur N.F. MOTT qui a accepté de faire partie du Jury, qu'il veuille bien trouver ici mes sincères remerciements.

Je tiens à remercier Monsieur H. CURIEN, Professeur à l'Université de Paris VI, Directeur du Centre National de Recherches Scientifiques, de l'intérêt qu'il a porté à ce travail en acceptant de bien vouloir faire partie de mon Jury de thèse.

Je remercie vivement Monsieur A. BLANDIN, Professeur à l'Université de Paris XI, de s'intéresser à ce travail expérimental.

Que tous mes collègues et amis du Laboratoire de Chimie Physique, toujours prêts à m'apporter leur aide amicale avec la plus grande gentillesse, trouvent ici mes remerciements ; en particulier R.C. KARNATAK pour sa collaboration lors des expériences de spectroscopie X.

Je remercie également Monsieur J. THIRION pour sa contribution technique.

Enfin, la réalisation matérielle de ce texte doit beaucoup à Mademoiselle J. BOULET qui en a assuré la frappe, Madame D. HUISSIER, Messieurs P. AVILA et M. ALIOUAT. Je les en remercie sincèrement.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION page 1

CHAPITRE I - METHODES EXPERIMENTALES 5

I PREPARATION DES ECHANTILLONS 5

I.1 - Gadolinium, terbium et dysprosium 7

I.2 - Europium 7

I.3 - Ytterbium 9

II DIFFRACTION ELECTRONIQUE 9

II.1 - Diffraction des électrons par un petit cristal 10

II.1.1- Conception réticulaire 10

a - Intensité diffractée 11

b - Effet de taille 13

II.1.2 - Conception moléculaire 14

II.2 - Mesures expérimentales 16

Cristaux de très petites tailles 22

III SPECTROSCOPIE X 25

CHAPITRE II - RESULTATS EXPERIMENTAUX 27

I COUCHES MINCES DE MEME STRUCTURE QUE LE METAL MASSIF 27

II VARIATION DE LA DISTANCE INTERATOMIQUE EN FONCTION DE LA TAILLE DES GRAINS 44

II. 1 - Gadolinium 44

Diffusion des atomes d'oxygène dans le gadolinium 49

II. 2 - Terbium, dysprosium 54

II. 3 - Ytterbium 61

II. 4 - Europium 66

III SPECTRES D'EMISSION M DE L'YTTERBIUM 69

CHAPITRE III - DISCUSSION DES RESULTATS 77

I EFFET DE PRESSION SUPERFICIELLE 82

I. 1 - Gadolinium, terbium et dysprosium 82

I. 2 - Ytterbium et Europium 86

I. 3 - Discussion 88

II EFFETS LIES A LA MORPHOLOGIE DES ECHANTILLONS 96

III EFFETS LIES AU VOLUME 98

CONCLUSION 103

BIBLIOGRAPHIE 106

INTRODUCTION

Les éléments des terres rares forment une série qui s'étend du lanthane au lutécium et se caractérise par le remplissage progressif de la couche 4f. Les terres rares possèdent des propriétés physico- chimiques très analogues : ainsi la plupart d'entre elles, dites terres rares normales, sont trivalentes ; leur configuration électronique est de la forme $4f^n(5d\ 6s)^3$, la bande de conductibilité du métal étant formée par les trois électrons 5d et 6s. Quant à la couche 4f, elle est fortement localisée ; son extension spatiale n'est que de 1 Å environ et le caractère atomique très marqué des états f explique la présence d'un nombre entier n d'électrons 4f dans le solide. Cette couche se contracte au fur et à mesure qu'elle se remplit, ce qui entraîne, à travers la série, une diminution des grandeurs liées aux dimensions de l'atome, volume atomique, distance interatomique, etc...

La structure des terres rares trivalentes, comme d'ailleurs celle du scandium et de l'yttrium, est hexagonale ou dérivée de cette structure (samarium rhomboédrique), dans les conditions normales de température et de pression. Le rapport c/a, qui diminue de manière régulière à travers la série, reste toujours inférieur à la valeur 1,633 qui correspond à un assemblage hexagonal compact de sphères.

Certains éléments des terres rares présentent des anomalies par suite, entre autres, de la stabilité relative des configurations $4f^7$ et $4f^{14}$. Ainsi l'europium et l'ytterbium, qui possèdent respectivement 9 et 16 électrons n'appartenant pas à des couches atomiques complètes, sont divalents dans le métal pur et certains de leurs composés ; ils restent cependant trivalents dans l'oxyde stable. En fait, le nombre d'électrons f, présents dans ces deux métaux n'est probablement pas un nombre entier et peut varier avec la température et la pression. Il en est de même pour le cérium qui peut avoir deux configurations, l'une voisine de $4f^1\ (5d\ 6s)^3$, l'autre voisine de $4f\ (5d\ 6s)^4$.

La première est celle du cérium γ, trivalent, stable à pression et température normales, la seconde est celle du cérium α, tétravalent, obtenu à haute pression (1) (2), à partir de 8 kbar à la température ordinaire.

Ces trois éléments ont, à l'état métallique, une structure cristalline différente de celle des terres rares normales : le cérium α et le cérium γ ont tous deux la structure cubique à faces centrées mais les paramètres des deux phases sont différents, la distance interatomique de la phase tétravalente étant d'environ 6 °/° plus petite que celle de la phase trivalente. De manière générale, on sait que la promotion d'un électron f dans la bande de conductibilité introduit une contraction du réseau. Le cérium existe aussi sous la forme β, de structure hexagonale, avec une distance interatomique voisine du cérium γ.

L'europium est cubique centré ; c'est la seule terre rare qui présente, à température et pression normales, une structure non compacte. Notons que les terres rares ont très généralement cette structure à haute température, au voisinage de leur point de fusion, ainsi qu'à haute pression (3, 4) Enfin l'ytterbium est cubique à faces centrées dans sa forme β, stable à la température ordinaire sous une atmosphère. La phase α de l'ytterbium est hexagonale et apparaît dans deux domaines du diagramme de phases ; nous y reviendrons.

Ces différents faits d'expérience nous conduisent à remarquer tout d'abord le rôle important que joue la pression sur la structure cristalline des terres rares, puis le fait que leur structure et leur distance interatomique sont étroitement liées au nombre d'électrons f présents dans chaque atome ou ion de l'échantillon étudié.

Dans une couche métallique très mince, les cristaux peuvent devenir suffisamment petits pour que les propriétés électroniques du métal se trouvent perturbées. Deux effets peuvent intervenir : l'un est un effet de surface qui provient des conditions aux limites utilisables pour la fonction d'onde électronique à la limite des grains de l'échantillon. L'autre est lié aux dimensions des cristallites : dans un cristal métallique de dimensions finies, les niveaux associés aux électrons de conductibilité sont

quantifiés et leur espacement est inversement proportionnel au nombre d'états électroniques, donc au nombre d'électrons de conductibilité présents dans le cristal par unité d'énergie. Lorsque le cristal est très petit, la différence d'énergie entre deux états quantiques successifs peut être de l'ordre de grandeur des énergies qui interviennent dans la distribution électronique, par exemple l'énergie thermique kT, l'énergie magnétique électronique $\mu_B H$. L'influence de cet effet sur les propriétés électroniques des métaux a été étudiée par R. KUBO (5) (6). Enfin signalons que des interactions entre les atomes de la couche mince et le support peuvent aussi intervenir.

Dans le cas particulier des terres rares, par suite de la présence des électrons 4f, toute variation, même faible, de la distribution électronique peut influencer notablement les propriétés physicochimiques du solide étudié, en particulier ses propriétés cristallographiques. Ceci rend leur étude en couches minces particulièrement intéressante, d'autant plus qu'assez peu de travaux ont été faits sur le métal.

Nous avons alors entrepris l'analyse de la structure cristalline d'échantillons métalliques, d'épaisseur comprise entre 20 et 350 Å ; ceux-ci sont préparés par évaporation thermique sous vide. Nous avons recherché l'influence des conditions de préparation sur leur morphologie. Leur étude cristallographique est faite par diffraction électronique par transmission, méthode parfaitement adaptée aux épaisseurs de matière en jeu ; cette technique permet, en outre, de déterminer la taille moyenne des grains de l'échantillon à partir de la mesure des largeurs à mi-hauteur des raies de diffraction. Une analyse systématique de la distance interatomique en fonction de la taille des grains a donc été faite.

Notre intérêt s'est tout d'abord porté sur le gadolinium pour lequel nous avons, en outre, recherché une éventuelle anomalie de la distance interatomique dans un domaine de température situé de part et d'autre du point de Curie (289 °K). Nous avons ensuite étudié le terbium et le dysprosium, qui sont des terres rares normales, de même que le gadolinium, mais de propriétés magnétiques différentes. Enfin nous avons analysé le comportement des deux terres rares divalentes: l'europium et l'ytterbium.

L'étude du cérium semblait aussi intéressante; malheureusement,

toutes nos tentatives pour obtenir des couches minces exemptes d'oxyde ont échoué jusqu'à maintenant.

Ces études ont été menées parallèlement à des recherches en cours dans notre laboratoire, par spectroscopie d'émission et d'absorption X, en vue d'obtenir la distribution des états f et des états de conductibilité des terres rares et des éléments lourds. Ceci nous a amenée à effectuer l'étude spectroscopique de certains de nos échantillons afin d'obtenir des informations sur leur configuration électronique.

Dans le chapitre I nous décrirons les différentes méthodes expérimentales que nous avons utilisées pour la préparation et l'étude des couches minces.

Le chapitre II sera consacré à la description des résultats obtenus, tout d'abord, dans le cas des couches les plus épaisses qui sont équivalentes, du point de vue cristallographique, au métal massif. Nous présenterons ensuite, pour chaque élément, la variation de la distance interatomique en fonction de la taille des grains, ainsi que celle du rapport $\frac{c}{a}$ du gadolinium.

Les spectres d'émission M_{IV-V} de l'ytterbium de différents échantillons métalliques, dont la taille moyenne des grains variait de 15 à 60 Å, seront présentés comparativement au spectre de l'oxyde trivalent.

Enfin, dans le chapitre III, nous discuterons ces différents résultats en les rapprochant de ceux obtenus à haute pression par d'autres auteurs. Cela nous amènera à suggérer que les effets liés au terme d'énergie superficielle doivent permettre d'expliquer une grande part des observations faites pour les couches minces de terres rares. Les effets dus à la quantification des niveaux de conductibilité dans des grains de très petite taille seront aussi considérés.

CHAPITRE I

METHODES EXPERIMENTALES

Les éléments des terres rares présentent une grande affinité pour l'oxygène ; la préparation des couches minces est donc particulièrement délicate surtout lorsqu'on cherche à obtenir des grains très petits, de l'ordre de 10 à 30 Å. Nous indiquons , tout d'abord, dans ce chapitre, les méthodes utilisées pour obtenir des échantillons métalliques possédant différentes tailles moyennes de grains. Puis, après avoir rappelé les principes de la diffraction des électrons par des petits cristaux, nous décrivons les différentes mesures que nous avons effectuées à partir des diagrammes pour chaque type d'échantillon. Enfin, nous rappelons brièvement les conditions d'obtention des spectres d'émission M_{IV-V} que nous avons observés dans le cas de l'ytterbium.

I - PREPARATION DES ECHANTILLONS.

Les couches minces de terres rares sont toutes obtenues par évaporation thermique sous vide. Leur protection est assurée par des dépôts selon la technique des "sandwiches", mise au point dans notre laboratoire (7).

R. C. KARNATAK (8) a montré que des couches exemptes d'oxyde pouvaient être obtenues dans un évaporateur classique, si l'on abaisse la pression résiduelle à l'aide d'un "getter", et si l'évaporation est effectuée avec une vitesse suffisamment grande. La contamination d'un échantillon par l'oxygène au cours de l'évaporation est en effet d'autant plus faible , à une pression donnée, que la vitesse de condensation est plus élevée. On obtient généralement, dans ces conditions, des couches polycristallines de quelques centaines d'Å d'épaisseur dont le diagramme de diffraction est caractéristique du métal pur. La taille moyenne des grains de l'échantillon est alors supérieure à 50 Å et les paramètres cristallins sont égaux à ceux du métal massif, aux erreurs d'expérience près.

Nous avons pu montrer que cette méthode est utilisable pour l'obtention de couches de quelques dizaines à quelques centaines d'Å d'épaisseur dans le cas de terres rares très volatiles : en effet, l'évaporation ne nécessite alors qu'un chauffage modéré du creuset et, de ce fait, n'entraîne que de faibles dégazages ; il est donc possible de faire varier la vitesse de condensation.

Par ailleurs, seul un banc de pompage classique permet d'amener l'enceinte à une pression de 10^{-4} torr en quelques minutes ; or cela est indispensable pour des métaux qui s'oxydent très rapidement dès qu'ils se trouvent en contact avec l'atmosphère ; c'est le cas de l'europium par exemple.

Nous disposons de deux montages classiques dont on peut abaisser la pression par effet "getter" : un évaporateur Edwards et le diffracteur ; ce dernier est muni d'un piège refroidi à la température de l'azote liquide qui entoure presque complètement l'échantillon et a pour effet de diminuer localement la pression.

Pour les terres rares à point de fusion élevé, l'ultra-vide est nécessaire si l'on souhaite utiliser de faibles vitesses d'évaporation. Nous avons disposé d'un évaporateur RIBER UNI 5. Cette enceinte est évacuée à l'aide de deux pompes à zéolites et d'une pompe ionique de vitesse de pompage égale à 100 l/s. ; un ensemble sublimateur de titane à paroi refroidie à la température de l'azote liquide permet d'atteindre une vitesse de pompage de l'ordre de 3 000 à 6 000 l/s. La cloche est en pyrex ; tous les joints sont métalliques sauf celui de la cloche, en viton. L'ensemble est étuvable à environ 250°C. Le montage comprend un porte-échantillon dont la température peut varier entre celle de l'azote liquide et + 300° C.

Une pression de 10^{-9} torr est obtenue dans cette enceinte lorsqu'elle est équipée de tous ses accessoires d'évaporation : creusets, métaux à évaporer, grilles, échantillons, quartz piézoélectrique, cache. Pendant l'évaporation, la pression remonte à quelques 10^{-8} torr, et même parfois à 10^{-7} torr, malgré les dégazages préalables. Cette remontée de pression n'étant observée que pendant la formation du dépôt, on peut penser qu'elle est due en partie au flux d'atomes de métal évaporé lui-même.

La pression partielle d'oxygène a été évaluée à partir d'un spectre de masse effectué, après étuvage, dans une enceinte semblable à la nôtre, mais à une pression totale de 5.10^{-9} torr. Le degré de contamination en oxygène, défini comme le rapport du nombre d'atomes d'oxygène au nombre d'atomes du métal frappant l'unité de surface pendant l'unité de temps, est donc le plus souvent de l'ordre de quelques 10^{-4} dans nos expériences. Signalons que la durée du pompage primaire est de plus d'une demi-heure, ce qui constitue un inconvénient notable de ce montage.

Les épaisseurs ont été déterminées dans tous les cas à l'aide de la variation de fréquence d'un quartz piézoélectrique.

Nous décrivons dans le tableau I le mode d'obtention des différents échantillons étudiés.

I. 1 - GADOLINIUM, TERBIUM et DYSPROSIUM

Les échantillons de gadolinium ont été préparés sous ultra-vide en faisant varier les différents paramètres de l'évaporation : vitesse de condensation, température du support, épaisseur des couches, dépôts protecteurs. Compte tenu des résultats obtenus pour cet élément, nous n'avons fait varier, dans les autres cas, que l'épaisseur de la couche et la vitesse de condensation ; la variation de ces deux paramètres suffit en effet pour obtenir des grains de tailles différentes. Le support a donc été maintenu à la température ordinaire et l'aluminium a été utilisé comme dépôt protecteur.

I. 2 - EUROPIUM

L'europium s'oxyde plus rapidement dans l'air que les terres rares lourdes. Le métal est conservé dans un liquide huileux, le trichlorotrifluoroéthane ; il s'y recouvre cependant d'un composé bleuâtre qui s'élimine à la lime en maintenant l'europium dans le liquide. Le chargement du creuset et le pompage primaire doivent être très rapides, quelques secondes pour la première opération, quelques minutes pour la deuxième. Des couches totalement exemptes

Elément	Evaporateur	Nombre d'échantillons	Protection	Pression pendant l'évaporation	Vitesse de condensation	Epaisseur	Température du support
Gd	ultra-vide RIBER	12	Al	$1,5.10^{-8} \leqslant P \leqslant 2.10^{-7}$ torr.	$2 \leqslant v \leqslant 10$ Å/s	$47 \leqslant e \leqslant 250$ Å	$-30 \leqslant \theta \leqslant +80$°C
		11	SiO	$4.10^{-9} \leqslant P \leqslant 7.10^{-8}$ torr.	$1 \leqslant v \leqslant 6$ Å/s	$60 \leqslant e \leqslant 250$ Å	$-30 \leqslant \theta \leqslant +50$°C
		2	Au	3 et 5.10^{-8} torr.	2 Å/s	44 et 95 Å	20° C
		2	Cu	2 et 5.10^{-8} torr.	—	47 et 63 Å	20°C
Tb	ultra-vide RIBER	13	Al	$10^{-8} \leqslant P \leqslant 8.10^{-8}$ torr.	$2 \leqslant v \leqslant 4$ Å/s	$38 \leqslant e \leqslant 350$ Å	20°C
Dy	vide classique	7	Al	$P < 10^{-5}$ torr.	$3 \leqslant v \leqslant 140$ Å/s	$50 \leqslant e \leqslant 320$ Å	20°C
	ultra-vide	8	Al	$10^{-8} \leqslant P \leqslant 3.10^{-7}$ torr.	$0,3 \leqslant v \leqslant 16$ Å/s	$33 \leqslant e \leqslant 133$ Å	
Eu	Diffracteur	10	Al	$10^{-6} \leqslant P \leqslant 3.10^{-5}$ torr.	$0,6 \leqslant v \leqslant 15$ Å/s	$20 \leqslant e \leqslant 80$ Å	20°C
	vide classique	5	Al	$P < 10^{-5}$ torr.	$10 \leqslant v \leqslant 50$ Å/s	$70 \leqslant e \leqslant 200$ Å	
Yb	Diffracteur	3	Al	$P \sim 5.10^{-6}$ torr.	$7 \leqslant v \leqslant 70$ Å/s	$70 \leqslant e \leqslant 275$ Å	20°C
	vide classique	14	Al	$P < 10^{-5}$ torr.	$0,5 \leqslant v \leqslant 300$ Å/s	$30 \leqslant e \leqslant 300$ Å	20°C
	vide classique	4	Ti	$P < 10^{-5}$ torr.	2 à 3 Å/s	$35 \leqslant e \leqslant 200$ Å	20°C

Tableau I

d'oxydes n'ont pu être obtenues qu'en maintenant une pression inférieure à 10^{-6} torr pendant l'évaporation ; le chauffage du creuset doit être modéré et de courte durée pour éviter de forts dégazages qui risqueraient de provoquer l'oxydation de l'échantillon pendant sa formation. Les conditions optimales n'ont été réalisées pour ce métal que lors de l'évaporation des couches les plus minces dans le diffracteur. Celles-ci ont alors été étudiées in situ.

I. 3 - YTTERBIUM

Moins oxydable que les autres terres rares que nous avons étudiées, l'ytterbium peut, par contre, être contaminé par l'hydrogène résiduel de l'évaporateur. Il faut recouvrir rapidement le dépôt par la couche protectrice ou l'étudier dès la fin de l'évaporation si celle-ci est effectuée directement dans le diffracteur ; une phase, que nous avons identifiée à l'hydrure YbH_2 (9), se développe en effet très rapidement, même à la température ordinaire. Nous n'avons pas toujours pu l'éviter totalement.

Lors des études de spectroscopie X, la présence d'aluminium, dont le spectre d'émission K est situé à une longueur d'onde très voisine de celle du spectre d'émission M_{IV-V} de l'ytterbium, gêne l'observation de celui-ci. Nous avons donc utilisé le titane comme protecteur après nous être assurée que les résultats ne s'en trouvaient pas modifiés.

II - DIFFRACTION ELECTRONIQUE.

Au cours de ce travail, nous avons déterminé simultanément la distance interatomique et la taille des grains de chacun des échantillons étudiés. Ceci nous a amenée à la fois à mesurer les diamètres des anneaux de diffraction et à déterminer leur intensité, leur forme et leur largeur. Avant de décrire nos mesures, nous rappellerons quelques principes théoriques de la diffraction des électrons.

II- 1- DIFFRACTION DES ELECTRONS PAR UN PETIT CRISTAL

L'étude de l'onde diffractée par un petit cristal peut être abordée soit en utilisant la notion de plans réflecteurs, soit en assimilant le cristal à une grosse molécule. Nous allons indiquer les résultats obtenus dans les deux présentations.

Nous supposerons le cristal suffisamment petit pour que l'affaiblissement du faisceau incident puisse être considéré comme négligeable à travers son épaisseur ; on peut alors admettre que chaque atome reçoit une onde incidente de même amplitude. C'est l'approximation cinématique.

Nous représenterons l'onde incidente par une onde plane d'amplitude unité, de fonction d'onde $\exp(i\ \vec{k}\ \vec{r})$ où $|\vec{k}| = \frac{2\pi}{\lambda}$; le nombre d'électrons incidents sur une surface perpendiculaire à la direction moyenne du faisceau, par cm^2 et par seconde, est égal à u, où u est la vitesse des électrons. Nous supposerons de plus que les atomes ont la symétrie sphérique.

II-1.1. Conception réticulaire (10)

Soit un cristal parallélépipédique de côtés $N_a \vec{a}$, $N_b \vec{b}$, $N_c \vec{c}$, où $\vec{a}$, $\vec{b}$ et $\vec{c}$ sont les vecteurs fondamentaux de la maille élémentaire ; prenons pour origine l'un des sommets du parallélépipède. La direction du faisceau incident est définie par le vecteur unité $\vec{s_o}$, celle du faisceau diffracté par le vecteur unité $\vec{s}$.

Considérons un atome de coordonnées :

$$m_1 + x$$
$$m_2 + y$$
$$m_3 + z \ .$$

m_i sont des nombres entiers caractérisant la maille et x y z les coordonnées de cet atome dans la maille. La différence de phase entre l'onde diffusée par cet atome et l'onde diffusée par l'atome situé à l'origine est :

$$\varphi = -2\pi\left[(m_1 + x)\vec{a} + (m_2 + y)\vec{b} + (m_3 + z)\vec{c}\right] . \frac{\vec{s} - \vec{s_o}}{\lambda}$$

φ prend une forme simple si l'on exprime le vecteur

$$\vec{g} = \frac{\vec{s} - \vec{s_o}}{\lambda}$$

en fonction de ses coordonnées dans le réseau réciproque :

$$\frac{\vec{s} - \vec{s}_o}{\lambda} = h\vec{A} + k\vec{B} + l\vec{C}.$$

On obtient $\varphi = -2\pi\left[(m_1 + x)\,h + (m_2 + y)\,k + (m_3 + z)\,l\right]$

Supposons les atomes identiques, de facteur atomique de diffusion f. L'expression de f, obtenue dans l'approximation de BORN, en traitant les chocs entre les électrons et les noyaux comme des chocs élastiques, est

$$f = \frac{8\pi^2 me^2}{h^2}\left[\frac{Z - f_x}{\frac{4\pi \sin\theta}{\lambda}}\right], \qquad [1]$$

où f_x est le facteur atomique de diffusion pour les rayons X.

L'onde Ψ diffractée par le cristal, à la distance r, est la somme des ondes diffusées par chacun des atomes.

$$\Psi = -\frac{e^{i.\vec{k}.\vec{r}}}{r} \sum_m \sum_{xyz} f \exp -2\pi i\left[(m_1 + x)\,h + (m_2 + y)\,k + (m_3 + z)\,l\right]$$
$$= -\frac{e^{i\vec{k}.\vec{r}}}{r} \cdot F \cdot G .$$

F est le facteur de structure :

$$F = \sum_{x\,y\,z} f \exp\left\{-2\pi i\,(hx + ky + lz)\right\} ; \qquad [2]$$

G est le facteur de réseau :

$$G = \sum_m \exp\left\{-2\pi i\,(m_1 h + m_2 k + m_3 l)\right\} . \qquad [3]$$

a) Intensité diffractée

L'intensité de l'onde diffractée par le cristal est, par électron incident :

$$\Psi\Psi^* = \frac{1}{r^2}\,|F|^2\,|G|^2 .$$

Le rapport du nombre d'électrons diffractés par unité d'angle solide, par unité de temps, au nombre d'électrons incidents, ou section efficace de diffraction du cristal est

$$\sigma = |F|^2\,|G|^2 .$$

On sait que les conditions de réflexion sélective sont satisfaites lorsque l'extrémité du vecteur $\vec{g} = \frac{\vec{s} - \vec{s}_o}{\lambda}$ occupe un noeud du réseau réciproque. Dans le cas réel, celle-ci occupe un petit volume v entourant chaque noeud. En effet le faisceau incident n'est jamais parfaitement parallèle ni la longueur d'onde rigoureusement monochromatique ; de plus le cristal peut présenter de légères distorsions. La section efficace observée est donc la valeur moyenne :

$$\overline{\sigma} = |F|^2 \quad \frac{1}{v} \quad \int_v |G|^2 \quad dv.$$

$|G|^2$ n'étant différent de zéro que dans un volume très petit du réseau réciproque, il est possible d'intégrer sur le volume V de la maille élémentaire de ce réseau.

$$\overline{\sigma} = |F|^2 \quad \frac{1}{v} \quad \int_V |G|^2 \quad dv.$$

Le calcul donne pour la section efficace moyenne :

$$\overline{\sigma} = \frac{V}{v} \quad N |F|^2$$

où N est le nombre de mailles du cristal .

Dans le cas d'une couche mince polycristalline, de nombreux cristaux sont présents avec toutes les orientations possibles.

Les noeuds des réseaux réciproques correspondants sont alors contenus dans des sphères concentriques. La longueur du vecteur $\vec{g}$ est comprise entre g et $g + \Delta g$, il en résulte que son extrémité est située dans une couche sphérique de rayon g et d'épaisseur Δg. Donc :

$$v = 4\pi g^2 \Delta g .$$

On sait qu'à une longueur g du réseau réciproque correspond, sur le diagramme formé d'anneaux, une longueur $R/\lambda L$, où R est le rayon de l'anneau et L la distance entre l'échantillon et la plaque photographique.

Il s'ensuit que $v = 4\pi \frac{R^2 \Delta R}{(\lambda L)^3}$.

Le nombre d'électrons diffractés par unité d'angle solide par une famille de plans est :

$$\mathcal{N} = \frac{V \; N \; |F|^2}{4\pi R^2 \; \Delta R} \quad (\lambda L)^3 \, n$$

où n est le facteur de multiplicité ou nombre de plans équivalents dans la maille du fait de sa symétrie.

Expérimentalement, on obtient à partir d'un enregistrement densitométrique du diagramme de diffraction photographié, l'intensité I diffractée dans une longueur ℓ de chacun des anneaux de diffraction, le nombre d'électrons diffractés dans la longueur totale de l'anneau étant obtenu en multipliant $\mathcal{N}$ par l'angle solide $\frac{2\pi R \Delta R}{L^2}$.

Si Io est l'intensité incidente, on obtient :

$$I = Io \frac{V N |F|^2}{4\pi R^2 \Delta R} (\lambda L)^3 n \frac{2\pi R \Delta R}{L^2} \cdot \frac{\ell}{2\pi R},$$

soit pour un diagramme donné :

$$I = C^{te} \frac{|F|^2}{R^2} n \quad . \qquad [4]$$

On détermine généralement l'intensité relative de chaque raie par rapport à la plus intense d'entre elles.

b) Effet de taille.

A partir de l'expression de G, le calcul conduit à :

$$|G|^2 = \frac{\sin^2 \pi N_a h}{\sin^2 \pi h} \cdot \frac{\sin^2 \pi N_b k}{\sin^2 \pi k} \cdot \frac{\sin^2 \pi N_c l}{\sin^2 \pi l}$$

Lorsque h, k, l sont des nombres entiers, les conditions de réflexion sélective sont satisfaites. Si h, k et l diffèrent peu de valeurs entières, on montre que le domaine où $|G|^2$ n'est pas nul, autour de chaque noeud du réseau réciproque, a des dimensions de l'ordre de $\frac{1}{N_a}$, $\frac{1}{N_b}$ et $\frac{1}{N_c}$ suivant les trois axes de ce réseau. On voit ainsi que plus le cristal est petit, plus les dimensions du domaine de réflexion augmentent. La largeur de la distribution d'intensité dans un anneau est donc liée au nombre d'atomes du cristal, c'est-à-dire à sa taille. On définit habituellement la "largeur intégrale" de la distribution d'intensité comme la largeur d'un rectangle de hauteur égale à l'intensité maximale i_{max} et de même surface. Cette largeur intégrale est donnée par l'expression :

$$\mathcal{L} = \frac{1}{i_{max}} \int i \, dR = \frac{I}{i_{max}} \quad ;$$

elle est donc approximativement égale à la largeur à mi-hauteur W de la raie de diffraction, si celle-ci ne subit aucun élargissement instrumental.

Le calcul montre que : $N_a = \frac{R}{W}$.

pour un anneau de rayon R, correspondant aux plans réflecteurs parallèles à $(\vec{b}, \vec{c})$, de distance réticulaire a.

On obtient ainsi la relation :

$$N_a\, a = \frac{Ra}{W} = \frac{\lambda L}{W} .$$

Dans un échantillon polycristallin, les tailles des cristaux sont réparties autour d'une valeur moyenne ϕ que l'on peut estimer en généralisant l'expression précédente :

$$\phi = \frac{\lambda L}{W} \qquad [5]$$

II- 1.2. Conception moléculaire.

Nous considérons comme précédemment un cristal formé d'un seul type d'atomes et une onde plane incidente exp $(i\, \vec{k}.\vec{r})$. Nous assimilons maintenant le cristal à un ensemble de points de pouvoir diffusant f(11,12). Désignons par $\vec{r}_u$ le vecteur joignant l'atome situé à l'origine à l'un des atomes u du cristal. La différence de phase entre les ondes diffusées par ces deux atomes s'écrit :

$$\varphi = -2\pi \vec{r}_u \cdot \frac{\vec{s} - \vec{s_o}}{\lambda} .$$

L'onde diffusée par l'atome u, à une distance r du cristal grande devant r_u, est

$$\Psi_u = -\frac{e^{i\vec{k}.\vec{r}}}{r} \cdot f. \exp\left\{-2\pi i \left(\frac{\vec{s} - \vec{s_o}}{\lambda}\right).\vec{r}_u\right\}.$$

Comme $$\vec{k_o} = \frac{2\pi}{\lambda}\vec{s_o} = k\,\vec{s_o}$$

et $$\vec{k} = \frac{2\pi}{\lambda}\vec{s} = k\,\vec{s},$$

on obtient : $$\Psi_u = -\frac{e^{i\vec{k}.\vec{r}}}{r} \cdot f. e^{-ik(\vec{s} - \vec{s_o})\vec{r}_u} .$$

Ceci conduit à l'expression de l'intensité diffractée :

$$I = \sum_u \sum_v \Psi_u . \Psi_v^{*} = \frac{1}{r^2} f^2 \sum_u \sum_v e^{-ik(\vec{s} - \vec{s_o}).(\vec{r}_u - \vec{r}_v)} .$$

Posons $\vec{s_o} - \vec{s} = \vec{S}$ et $\vec{r_u} - \vec{r_v} = \vec{r}_{uv}$.

$$I = \frac{1}{r^2} f^2 \sum_u \sum_v e^{+ i k \vec{S}. \vec{r}_{uv}} .$$

L'intensité diffractée par un échantillon constitué de nombreux cristaux identiques orientés au hasard, est obtenue en faisant la moyenne de l'expression précédente pour toutes les orientations possibles du vecteur $\vec{r}_{uv}$.

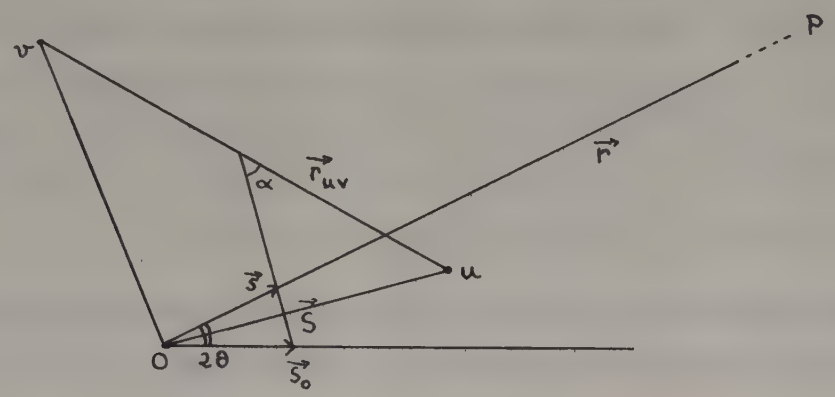

Figure - 1.

Comme le montre la figure 1, $\vec{S}. \vec{r}_{uv} = 2 \sin\theta . r_{uv} . \cos\alpha$. La probabilité de trouver $\vec{r}_{uv}$ dans l'angle solide $d\Omega$ autour de la direction α est :

$$\frac{d\Omega}{4\pi} = \frac{2\pi \sin\alpha d\alpha}{4\pi} = \frac{1}{2} \sin\alpha d\alpha .$$

L'intensité moyenne est donc :

$$I = \frac{1}{2} \frac{1}{r^2} f^2 \sum_u \sum_v \int_o^{\pi} e^{+ i k 2 \sin\theta r_{uv} \cos\alpha} \sin\alpha d\alpha.$$

Posons $2k \sin\theta = \frac{4\pi \sin\theta}{\lambda} = X$.

Alors : $\int_o^{\pi} e^{iX. r_{uv} \cos\alpha} . \sin\alpha d\alpha = \frac{2 \sin X. r_{uv}}{X. r_{uv}}$.

Par suite de la symétrie et de la périodicité du cristal, une même distance interatomique r_i se retrouve A_i fois.

On obtient donc :

$$I = \frac{1}{r^2} f^2 \sum_i A_i \frac{\sin X r_i}{X r_i}$$

d'où $I \propto f^2 g$

avec $$g = \sum_i A_i \frac{\sin X r_i}{X r_i}$$

g est la fonction d'interférence.

Lorsque le nombre d'atomes d'un cristal est fini et pas trop élevé, le calcul de la fonction g peut être programmé. Ce travail a été effectué par P. LARROQUE (13), L. LAFOURCADE et coll. (14). Ils ont tracé les courbes $g(aX)$, où a est l'unité de longueur, pour des cristaux de différentes tailles, de structures cubique à faces centrées, cubique centrée et hexagonale.

La variation du diamètre des anneaux introduite par la réduction du nombre d'atomes et la présence de défauts a, de plus, été évaluée.

II-2- MESURES EXPERIMENTALES

Les clichés de diffraction électronique sont obtenus à l'aide du diffracteur Trüb Taüber KD3 existant au laboratoire. La source d'électrons est une cathode froide ; la longueur d'onde λ associée aux électrons accélérés sous une différence de potentiel de 50 kV est 0,0535 Å. La distance L entre l'échantillon et la plaque photographique est de l'ordre de 50 cm. La connaissance précise de cette distance n'est pas nécessaire ici car chaque échantillon est recouvert d'un métal, le plus souvent l'aluminium, dont le diagramme de diffraction est bien connu et sert d'étalonnage. Rappelons en effet que le produit du diamètre D d'un anneau par la distance réticulaire d_{hkl} correspondante est égal à une constante, dans des conditions expérimentales données :

$$D \cdot d_{hkl} = 2 \lambda L$$

Les couches que nous avons étudiées sont polycristallines ; les anneaux, obtenus par transmission, sont continus. L'analyse des diagrammes de diffraction a été effectuée à partir d'enregistrements densitométriques,

réalisés à l'aide du microdensitomètre Joyce du laboratoire.

La densité optique des plaques photographiques doit être comprise dans le domaine de proportionnalité de la réponse à l'énergie reçue. Dans le cas des plaques Gevaertz Scientia 23 D 56, ce domaine s'étend de 0,15 à 1,30 (15). Nous avons choisi les temps d'exposition pour qu'il en soit toujours ainsi.

De la mesure des diamètres des anneaux nous déduisons les distances réticulaires d_{hkl}, puis les paramètres de la maille cristalline.

Pour les cristaux cubiques à faces centrées et cubiques centrés, le paramètre a peut être déterminé à partir de chacun des anneaux par la relation

$$a = d_{hkl}\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}.$$

Si n est le nombre d'anneaux et Δa l'erreur sur un résultat obtenu à partir d'un seul anneau, l'erreur absolue sur la valeur moyenne de a est égale à $\Delta a/\sqrt{n}$.

Pour les cristaux hexagonaux, les distances réticulaires dépendent des deux paramètres a et c.

$$a = d_{hkl}\sqrt{(4/3)(h^2 + hk + k^2) + l^2 (a^2/c^2)}.$$

Toutefois les distances $d_{hk.0}$ et $d_{00.l}$ ne dépendent respectivement que de a ou de c. Ainsi, le paramètre a peut être obtenu à partir des distances réticulaires $d_{10.0}$ et $d_{11.0}$. L'anneau (00.2) n'est pas suffisamment résolu pour donner à lui seul la valeur de c. Nous avons déterminé le rapport c/a, et par suite c, à partir de l'ensemble des anneaux en utilisant lesabaques de BUNN (16).

Les calculs de P. LARROQUE montrent que la diminution du volume diffractant et la présence de défauts modifient le diamètre des anneaux de diffraction.

Nous estimons que, pour les éléments de structure hexagonale que nous avons étudiés, ces effets entraîneraient une diminution maximale du

diamètre de l'ordre de 1 °/₀. Pour des grains d'ytterbium on pourrait attendre au contraire une augmentation maximale de 0,5 °/₀. Ces variations sont du même ordre de grandeur que l'erreur expérimentale dans le cas des plus petites tailles de grains ; elles deviennent nettement inférieures dès que la taille des grains augmente ; nous les avons donc négligées.

La détermination de la largeur à mi-hauteur est effectuée sur les enregistrements densitométriques après déduction du fond continu et en tenant compte de la présence éventuelle de raies situées de part et d'autre de la raie étudiée. A priori, on peut s'attendre à ce que la forme des raies de diffraction soit voisine d'une courbe de Gauss. Nous avons comparé les courbes observées à la fois à une courbe de Gauss et à une courbe de Lorentz. La figure 2 montre que la distribution d'intensité expérimentale est assez proche d'une courbe de Lorentz ; celle-ci caractérise donc la distribution du rayonnement électronique incident sur l'échantillon et c'est elle que nous avons utilisée lors de nos dépouillements.

Nous discuterons maintenant les divers effets instrumentaux d'élargissement des raies : considérons tout d'abord l'extension du faisceau d'électrons incidents. Celle-ci dépend à la fois de l'ondulation de la haute tension, de son défaut de stabilisation et du diamètre des diaphragmes. Deux groupes de diaphragmes peuvent être utilisés :

1°) diaphragme d'anode de 0,1 mm de diamètre,
diaphragme de condenseur de 0,3 mm de diamètre.

Avec ce jeu de diaphragmes, le diamètre W_f du faisceau est, selon le constructeur, de l'ordre de 15 à 20μ. C'est ce jeu de diaphragmes que nous avons le plus souvent utilisé.

2°) diaphragme d'anode de 0,04 mm de diamètre,
diaphragme de condenseur de 0,1 mm de diamètre.

Le diamètre W_f du faisceau est alors égal à 6 ou 8μ.

Ces valeurs de W_f tiennent compte de l'ondulation de la haute tension, estimée par le constructeur à 10^{-4}, et de la stabilisation de celle-ci,

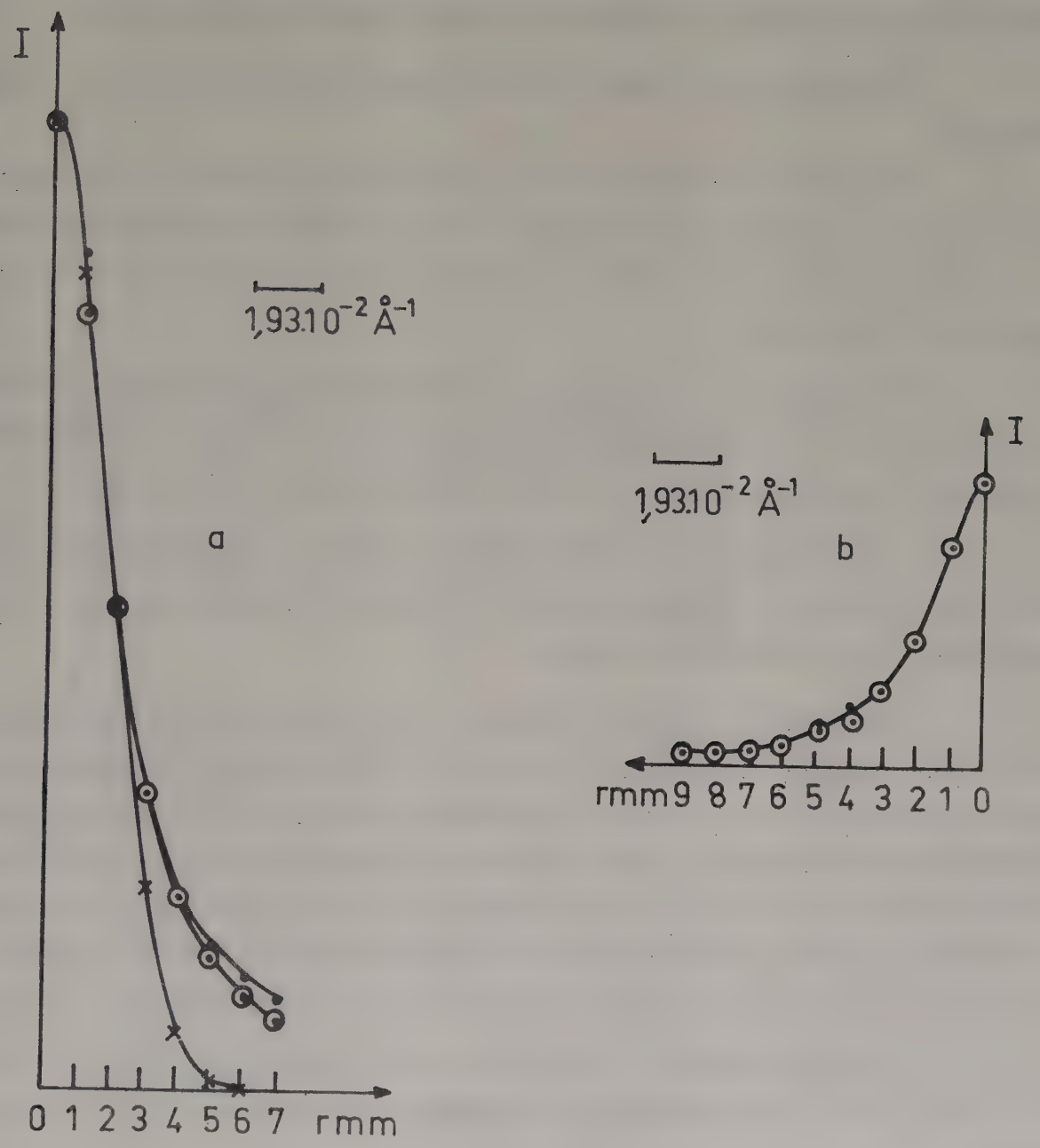

Figure 2. Distribution d'intensité pour une raie de diffraction électronique.

a - . Courbe expérimentale Gd (10. 0) b - . Courbe expérimentale Al(220)

X distribution de Gauss

$$\odot\ I \propto \frac{1}{1 + \frac{r^2}{a^2}}$$

$$\odot I \propto \frac{1}{1 + \frac{r^2}{a^2}}$$

environ 10^{-3}. L'élargissement introduit reste de l'ordre de grandeur des erreurs de mesure : nous avons en effet vérifié que les diagrammes, obtenus à partir d'un même échantillon, mais en utilisant successivement les deux jeux de diaphragmes, présentent des anneaux de même largeur expérimentale.

Examinons maintenant les conditions des enregistrements densitométriques.

D'après B. GOKHALE (17), si la largeur de fente n'excède pas 0,15 fois la largeur de la raie à mesurer, l'élargissement reste inférieur à 1 °/°. Nous avons toujours utilisé une fente de 50μ, les raies ayant une largeur supérieure à 0,35 mm.

Etant donné la courbure des anneaux nous avons choisi une hauteur de fente telle que l'élargissement correspondant reste du même ordre que le précédent. Cela nous a amenée à utiliser une fente de 0,6 mm de hauteur.

Les élargissements introduits par l'enregistrement densitométrique sont alors inférieurs à celui qui est dû à la dimension intrinsèque du faisceau d'électrons ; ils peuvent être négligés.

Il était intéressant de comparer les résultats obtenus à partir de la mesure des largeurs à mi-hauteur des raies de diffraction, à ce que donne la détermination directe de la taille des grains à partir des micrographies électroniques du même échantillon. La comparaison ne peut être faite avec des couches "sandwiches" puisque celles-ci comportent plusieurs dépôts ayant des grains de tailles différentes ; nous l'avons donc effectuée à partir de couches d'or et d'aluminium sans support, évaporées sur des faces de clivage de sel gemme.

D'après la largeur à mi-hauteur des anneaux de diffraction (figure -3.), nous avons obtenu les valeurs suivantes pour la taille moyenne des grains :

$\bar{\phi}$ = 55 Å pour l'or,

$\bar{\phi}$ = 76 Å pour l'aluminium.

Les micrographies électroniques ont été faites à l'aide d'un microscope électronique JEM 5G, en collaboration avec l'équipe "Surfaces cristallines et épitaxie" du laboratoire. Effectuées au grandissement 18.000,

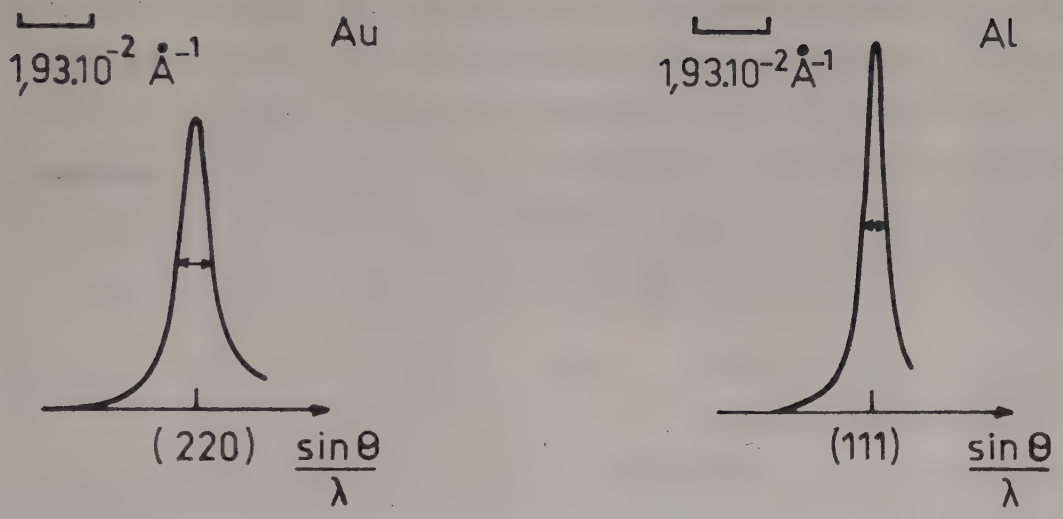

Figure-3. Raies (220) de l'or et (111) de l'aluminium après déduction du fond continu. Grandissement 10. Electrons de 50 keV.

N. B. La dissymétrie de ces raies est due à la présence d'une raie voisine, (311) pour Au, (200) pour Al.

elles ont été agrandies quatre fois au tirage sur papier. Sur ces images nous avons compté le nombre de grains dans chacune des classes de taille* suivantes (0,1-0,2 mm), (0,3-0,4 mm), (0,5-0,6 mm), (0,7-0,8 mm), (0,9-1,0 mm). Nous notons n_i le nombre de grains de taille ϕ_i. La taille moyenne est alors égale à

$$\bar{\phi} = \frac{\sum_i n_i \phi_i}{\sum_i n_i} .$$

Les résultats sont présentés dans le tableau II . L'accord entre les deux méthodes est donc satisfaisant.

Le schéma de la figure 4 donne la répartition statistique du nombre de grains dans chaque classe de taille ; comme on pouvait s'y attendre, cette répartition n'est pas parfaitement symétrique par suite, entre autres, de la quasi-impossibilité de mesurer les grains de dimensions inférieures ou égales à 0,1 mm. Des erreurs s'introduisent aussi lors du comptage des gros cristaux dont certains peuvent être un agglomérat de plusieurs petits cristaux. D'après ces histogrammes, on voit que des grains ayant une taille supérieure ou inférieure de 20 à 30 Å à la taille moyenne sont présents en nombre non négligeable.

Cristaux de très petite taille.

Du fait du très petit nombre d'atomes présents, les anneaux de diffraction se trouvent si élargis que des pics voisins ne sont pas résolus. Cela peut rendre difficile, voire même impossible la mesure directe de leur largeur à mi-hauteur.

Dans le cas des cristaux cubiques centrés, l'anneau (110) est isolé et la mesure reste toujours possible.

Pour les cristaux cubiques à faces centrées, l'anneau (111) se compose avec (200) du côté des grands $\frac{\sin\theta}{\lambda}$. Nous avons, dans ce cas, utilisé pour largeur à mi-hauteur le double de la demi-largeur mesurée du côté des petits $\frac{\sin\theta}{\lambda}$.

Pour les cristaux de structure hexagonale plus petits que 30 Å, le triplet (10.0), (00.2), (10.1) n'est pas résolu. La mesure directe de la largeur

* projection de la dimension du grain sur le plan du film.

Tableau II

Echantillon	Classe	$\overline{\phi}_i$	n_i	$\overline{\phi}$
Au	0,1 0,2 mm	21 Å	49	
	0,3 0,4 mm	49 Å	80	
	0,5 0,6 mm	76 Å	66	$\overline{\phi}$ = 56 Å
	0,7 0,8 mm	104 Å	11	
	0,9 1,0 mm	132 Å	7	
Al	0,1 0,2 mm	21 Å	3	
	0,3 0,4 mm	49 Å	77	
	0,5 0,6 mm	76 Å	110	$\overline{\phi}$ = 70 Å
	0,7 0,8 mm	104 Å	20	
	0,9 1,0 mm	132 Å	8	

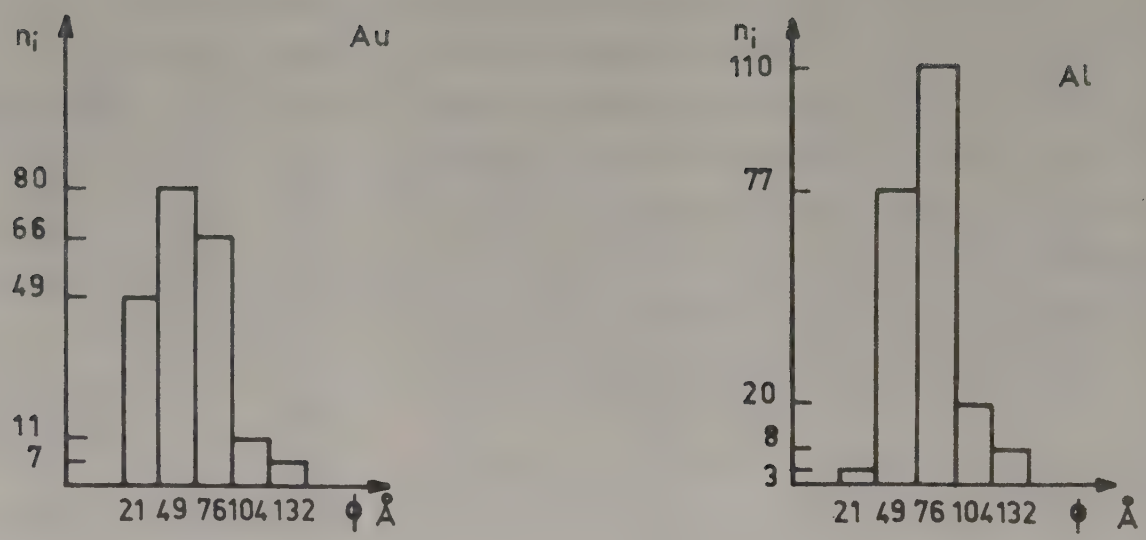

Figure 4. Répartition des tailles des grains de couches minces polycristallines d'or et d'aluminium.

à mi-hauteur n'est pas possible. Nous avons vu que P. LARROQUE (13) et L. LAFOURCADE et coll. (14) ont déterminé le profil de la fonction de diffraction pour des cristaux de structure hexagonale constitués d'un nombre varié d'atomes ; celui-ci est compris entre 52 et 4522. En comparant nos enregistrements densitométriques aux profils calculés, nous avons pu déterminer l'ordre de grandeur de la taille des grains les plus petits.

III - SPECTROSCOPIE X.

Les spectres d'émission M_{IV} et M_V de l'ytterbium ont été observés à l'aide du spectrographe à cristal courbé sous vide, de 50 cm de rayon, réalisé au laboratoire (18). Les conditions d'observation sont en tout point semblables à celles utilisées par R.C. KARNATAK lors de son étude des spectres d'émission et d'absorption M de différentes terres rares. Situés au voisinage de 8 Å, les spectres M_{IV-V} de Yb ont été analysés avec un cristal de gypse qui permet d'obtenir, sur le détecteur (un film photographique placé tangentiellement au cylindre de focalisation), une dispersion de l'ordre de 4,9 eV/mm.

L'excitation est produite par bombardement électronique d'une cible refroidie, recouverte d'une couche "sandwich" titane-ytterbium-titane, évaporée dans les conditions indiquées tableau I . Les caractéristiques de l'excitation sont choisies de telle sorte que la réabsorption du rayonnement X dans la cible reste faible : l'observation est faite à 45° de la surface émissive. L'énergie des électrons excitateurs est de 2500 eV ; compte tenu de la perte d'énergie des électrons dans la couche protectrice de titane, en moyenne de l'ordre de 250 eV, l'énergie incidente réelle est alors d'environ 2250 eV. Afin de mettre en évidence le rôle de l'énergie d'excitation une expérience a été faite à 3600 eV.

Les spectres d'échantillons métalliques de tailles de grains différentes ont été analysés successivement sur deux hauteurs d'un même film photographique dans des conditions expérimentales identiques ; cela permet de déterminer avec précision les modifications éventuelles des spectres en fonction du type d'échantillon analysé. Un échantillon d'oxyde trivalent

Yb_2O_3, obtenu par immersion d'une couche d'ytterbium dans l'eau oxygénée, a été aussi analysé comparativement.

Les dépouillements ont été effectués à l'aide du microdensitomètre déjà mentionné.

CHAPITRE II

RESULTATS EXPERIMENTAUX

Dans ce chapitre nous exposons les résultats que nous avons obtenus par diffraction électronique et spectroscopie X pour des couches minces de terres rares d'épaisseur comprise entre une dizaine et quelques centaines d'Å.

Nous nous sommes tout d'abord efforcée d'obtenir des échantillons qui présentent les mêmes caractéristiques cristallines que le métal massif, c'est-à-dire même structure et mêmes paramètres. Nous montrons dans le paragraphe I qu'il nous a été effectivement possible de retrouver les données du métal massif lorsque les grains de l'échantillon ont une taille moyenne suffisamment grande. Les méthodes de préparation que nous avons mises au point permettent donc d'obtenir des échantillons pratiquement purs ; cela justifie leur emploi dans des conditions de pression et de vitesse de condensation différentes, pouvu que le rapport entre ces deux grandeurs puisse être conservé.

Nous avons mis en évidence des modifications de paramètres lorsque la taille des grains diminue. Nos résultats sont exposés dans le paragraphe II ; nous utilisons comme variables les distances interatomiques ou distances entre premiers voisins, car ces grandeurs restent comparables quelle que soit la structure cristalline.

Afin de rechercher si la modification particulièrement importante observée pour les paramètres de l'ytterbium s'accompagne d'une modification de la structure électronique, nous avons analysé le spectre d'émission X de nos échantillons. Cette étude est présentée dans le paragraphe III.

I COUCHES MINCES DE MEME STRUCTURE QUE LE METAL MASSIF.

Nous exposons dans ce paragraphe les résultats que nous avons

obtenus pour des couches minces dont la taille des grains est supérieure à environ 50 Å.

Dans les tableaux III à VIII, nous avons rassemblé les valeurs expérimentales des distances réticulaires $d_{obs.}$ et des intensités relatives, mesurées à partir de diagrammes, présentés figures 5 à 9, qui correspondent à des échantillons types. (Les courbes supérieures sont les courbes enregistrées; les courbes inférieures sont obtenues après déduction du fond continu). Ces données sont comparées aux distances réticulaires ($d_{calc.}$) déterminées à partir des valeurs des paramètres à l'état massif (19), et aux intensités relatives ($I_{calc.}$) que nous avons calculées à partir de la formule [4]. Nous avons employé, pour le facteur atomique de diffusion f, les valeurs théoriques déterminées par J. A. IBERS (20), dans l'approximation de Born, en utilisant le potentiel de Thomas-Fermi-Dirac. Quant au facteur de structure, il se calcule, pour chaque type de réseau cristallin, par les formules rappelées ci-dessous :

Gadolinium
Terbium
Dysprosium
Ytterbium α

} structure hexagonale compacte.

$$|F_{h\,k\,l}|^2 = f^2 \left\{ \left[1 + \cos 2\pi \left(\frac{h + 2k}{3} + \frac{l}{2} \right) \right]^2 + \sin^2 2\pi \left(\frac{h + 2k}{3} + \frac{l}{2} \right) \right\}$$

Europium : structure cubique centrée.

$|F_{h\,k\,l}|^2 = 4\,f^2$ si $h + k + l$ est pair,

$|F_{h\,k\,l}|^2 = 0$ si $h + k + l$ est impair.

Ytterbium β : structure cubique à faces centrées.

$|F_{h\,k\,l}|^2 = 4\,f^2$ si h, k, et l ont la même parité.

$|F_{h\,k\,l}|^2 = 0$ si h, k, et l ont une parité différente

Tableau III

GADOLINIUM

Structure hexagonale compacte

$a_o = 3,6360$ Å $\quad c_o = 5,7826$ Å $\quad c_o/a_o = 1,5903$

h k.l	d Å calc.	I calc.	d obs. Å	I obs. *	Δd expé. Å
10.0	3,149	24	3,12	M	0,02
00.2	2,891	25	2,87	m	0,02
10.1	2,765	100	2,77	F	0,02
10.2	2,129	13	2,13	t f	0,01
11.0	1,818	14	1,800	M	0,008
10.3	1,644	14	1,637	m	0,007
20.0	1,574	2	1,570	t f	0,007
11.2	1,539	14	1,52	m	-
20.1	1,519	10			
20.2	1,382	2	1,387	t f	0,01
20.3	1,219	4	1,22 **		-
21.1	1,166	7	1,159	f	0,008
11.4	1,132	4	1,128	f	0,008

Echantillon Gd 52 à température ordinaire.
Epaisseur : 218 Å
Vitesse de condensation : $6,_2$ Å/s
Température du support pendant l'évaporation : + 56°C
Pression pendant l'évaporation : 5.10^{-8} torr.

Taille des grains 60 Å

* F : forte — f : faible
M : moyennement forte — tf : très faible
m : moyenne

** Cet anneau est pratiquement confondu avec un anneau de l'aluminium.

Tableau IV

TERBIUM

Structure hexagonale compacte

$a_o = 3,6010$ Å $\quad c_o = 5,6936$ Å $\quad c_o/a_o = 1,5811$

h k.l	$d_{calc.}$ Å	I calc.	d obs.	I obs.*	d expé. Å
10.0	3,118	26	3,10	F	0,02
00.2	2,847	25	-	M	0,02
10.1	2,735	100	2,72		
10.2	2,103	13	-		
11.0	1,801	14	1,790	M	0,008
10.3	1,621	14	1,61	tf	0,01
20.0	1,559	2	1,55	tf	0,01
11.2	1,522	15	-		
20.1	1,504	10	1,496	m	0,006
20.2	1,368	2			
20.3	1,205	4			
21.1	1,154	7	1,158	m	0,005
11.4	1,117	4			

Echantillon Tb2 à température ordinaire
Epaisseur : 130 Å
Vitesse de condensation : 3 Å/s.
Température du support pendant l'évaporation : ambiante.
Pression pendant l'évaporation : $1,5.10^{-8}$ torr.

Taille des grains 58 Å

* F : forte — f : faible
M : moyennement forte — tf : très faible
m : moyenne

Tableau V

DYSPROSIUM

Structure hexagonale compacte

$a_o = 3,5903$ Å $\quad c_o = 5,6475$ Å $\quad c_o/a_o = 1,5729$

h k.l	d calc. Å	I calc.	d obs. Å	I obs.*	$\Delta d_{expé.}$ Å
10.0	3,109	26	3,12	M	0,02
00.2	2,824	25	2,83	F	0,02
10.1	2,724	100	2,71	F	0,02
10.2	2,090	13	2,08	f	0,01
11.0	1,795	15	1,794	M	0,008
10.3	1,610	15	1,616	f	0,007
20.0	1,555	2	1,558	m	0,006
11.2	1,515	15	1,500	M	-
20.1	1,499	11			
20.2	1,362	2	1,361	f	0,005
20.3	1,199	4	-	-	
21.1	1,151	7	1,146	m	0,005
11.4	1,109	4	1,105	tf	0,008

Echantillon Dy 16 à température ordinaire.

Epaisseur : 133 Å

Vitesse de condensation : 3 Å/s

Température du support pendant l'évaporation : + 24°C

Pression pendant l'évaporation : $1,5.10^{-7}$ torr.

Taille des grains 74 Å

* F : forte — f : faible

M : moyennement forte — tf : très faible

m : moyenne

Tableau VI

EUROPIUM

Structure cubique centrée

$a_o = 4,606$ Å

h k l	d calc. Å	I calc.	d obs. Å	I obs.*	$\Delta d_{expé.}$ Å
110	3,257	100	3,24	F	0,02
200	2,303	15	2,31	m	0,01
211	1,880	29	1,87	M	0,01
220	1,629	8	1,622	f	0,007
310	1,456	10	1,460	f	0,006
222	1,329	2	-		-
321	1,231	10	1,22**		-

Echantillon Eu 27 à température ordinaire.
Epaisseur : 170 Å
Vitesse de condensation : 28 Å/s
Température du support pendant l'évaporation : 20°C
Pression pendant l'évaporation : $< 10^{-5}$ torr.

} Taille des grains 80 Å

---

* F : forte
M : moyennement forte
m : moyenne
f : faible
tf : très faible

** Cet anneau est pratiquement confondu avec un anneau de l'aluminium.

Tableau VII

YTTERBIUM cubique à faces centrées ou YTTERBIUM β

$a_o = 5,4862$ Å

h k l	$d_{calc.}$ Å	$I_{calc.}$	d obs. Å	I obs.*	Δd expé. Å
111	3,166	100	3,17	F	0,02
200	2,742	47	2,74	M	0,02
220	1,939	26	1,93	M	0,01
311	1,654	28	1,660	m	0,007
222	1,583	8	-		
400	1,371	3	-		
331	1,258	9	1,252	tf	0,006
420	1,226	8	1,22**		

Echantillon Yb 1 à température ordinaire
Epaisseur : 216 Å
Vitesse de condensation : 9,8 Å/s
Température du support pendant l'évaporation : ambiante
Pression pendant l'évaporation : $< 10^{-5}$ torr.

} Taille des grains 52 Å

---

* F : forte — f : faible
M : moyennement forte — tf : très faible
m : moyenne

** Cet anneau est pratiquement confondu avec un anneau de l'aluminium.

Tableau VIII

YTTERBIUM hexagonal ou YTTERBIUM α

$a_o = 3,8799$ Å $\quad c_o = 6,3859 \quad c_o/a_o = 1,6459$

h k.l	$d_{calc.}$ Å	$I_{calc.}$	d obs. Å	I obs.*	Δd expé. Å
10.0	3,365	24	3,35	f	0,03
00.2	3,193	28	conf. β-Yb		
10.1	2,973	100			
10.2	2,315	14			
11.0	1,940	14			
10.3	1,799	16	1,78	t f	0,02
20.0	1,680	2			
11.2	1,658	16			
20.1	1,625	11			
20.2	1,487	3			
20.3	1,319	5			
21.1	1,246	7			

Echantillon Yb 13 à température ordinaire.

Epaisseur : 310 Å

Vitesse de condensation : environ 300 Å/s

Température du support pendant l'évaporation : ambiante.

Pression pendant l'évaporation $< 10^{-5}$ torr. obtenue dans les mêmes conditions que pour l'échantillon "Yb 1".

---

* F : forte — f : faible

M : moyennement forte — tf : très faible

m : moyenne

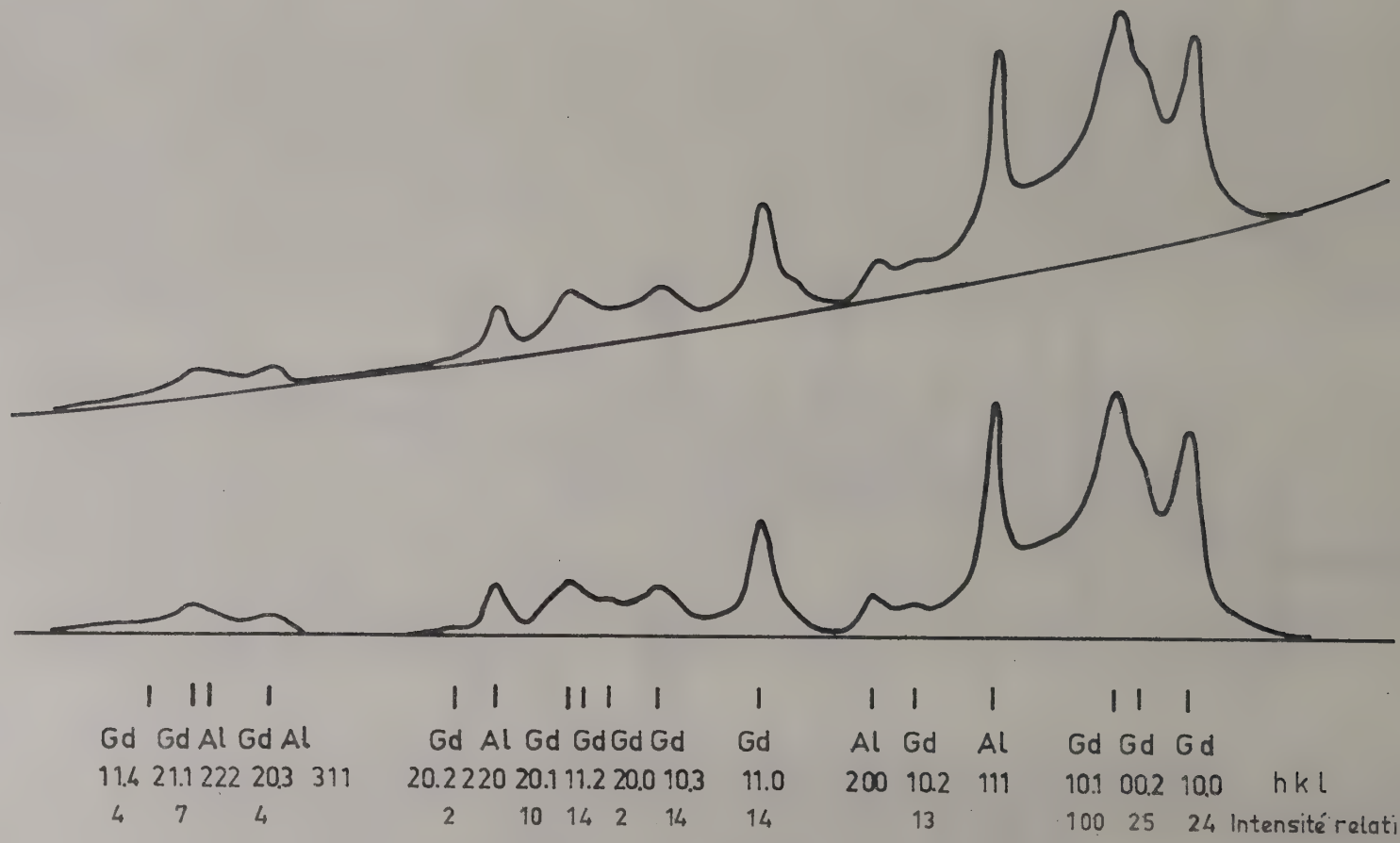
Gd Gd Al Gd Al
11.4 21.1 222 20.3 311
4 7 4
Gd Al Gd Gd Gd Gd Gd
20.2 2.2.0 20.1 11.2 20.0 10.3 11.0
2 10 14 2 14 14
Al Gd Al
2.0.0 10.2 111
13
Gd Gd Gd
10.1 00.2 10.0
100 25 24
h k l
Intensité relative calculée

Figure - 5.

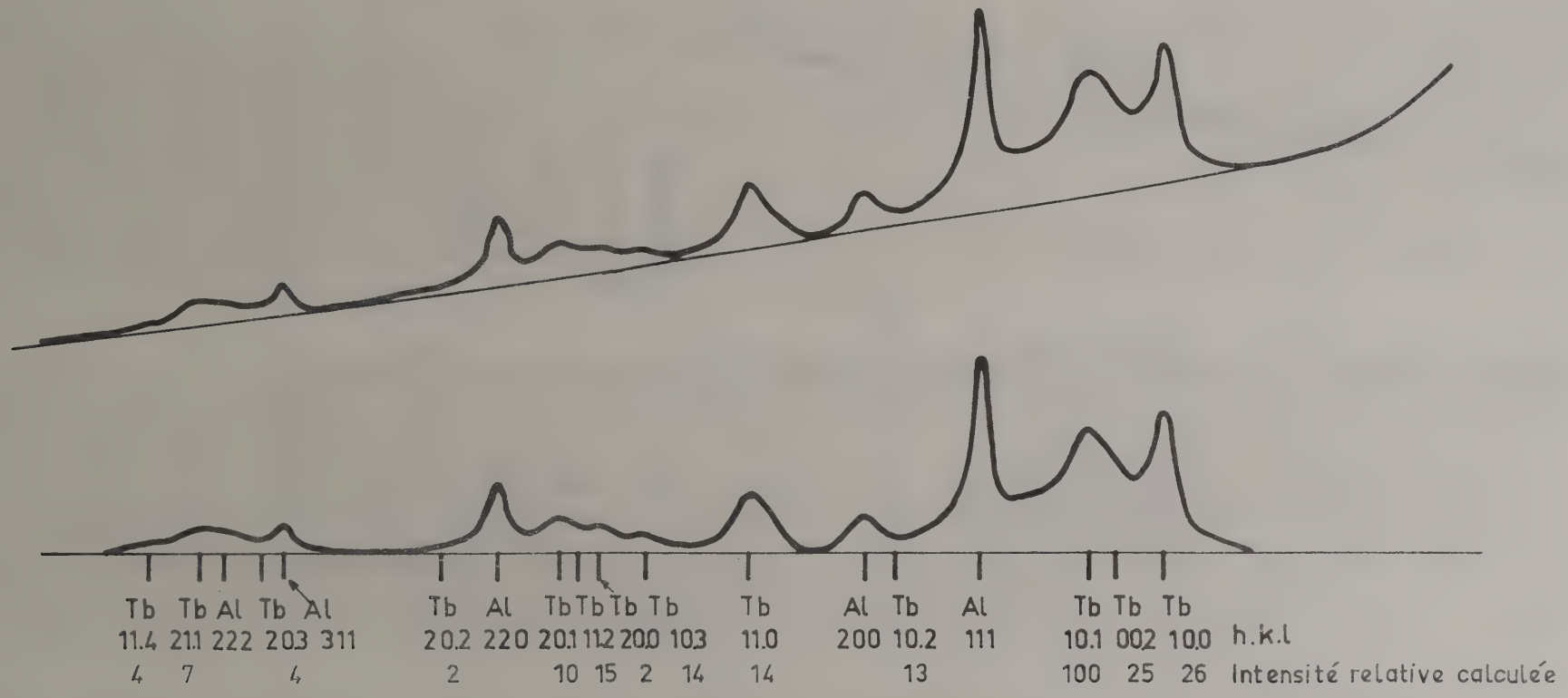
Tb Tb Al Tb Al Tb Al Tb Tb Tb Tb Tb Al Tb Al Tb Tb Tb
11.4 21.1 22.2 20.3 31.1 20.2 22.0 20.1 11.2 20.0 10.3 11.0 20.0 10.2 11.1 10.1 00.2 10.0 h.k.l
4 7 4 2 10 15 2 14 14 13 100 25 26 Intensité relative calculée

Figure - 6.

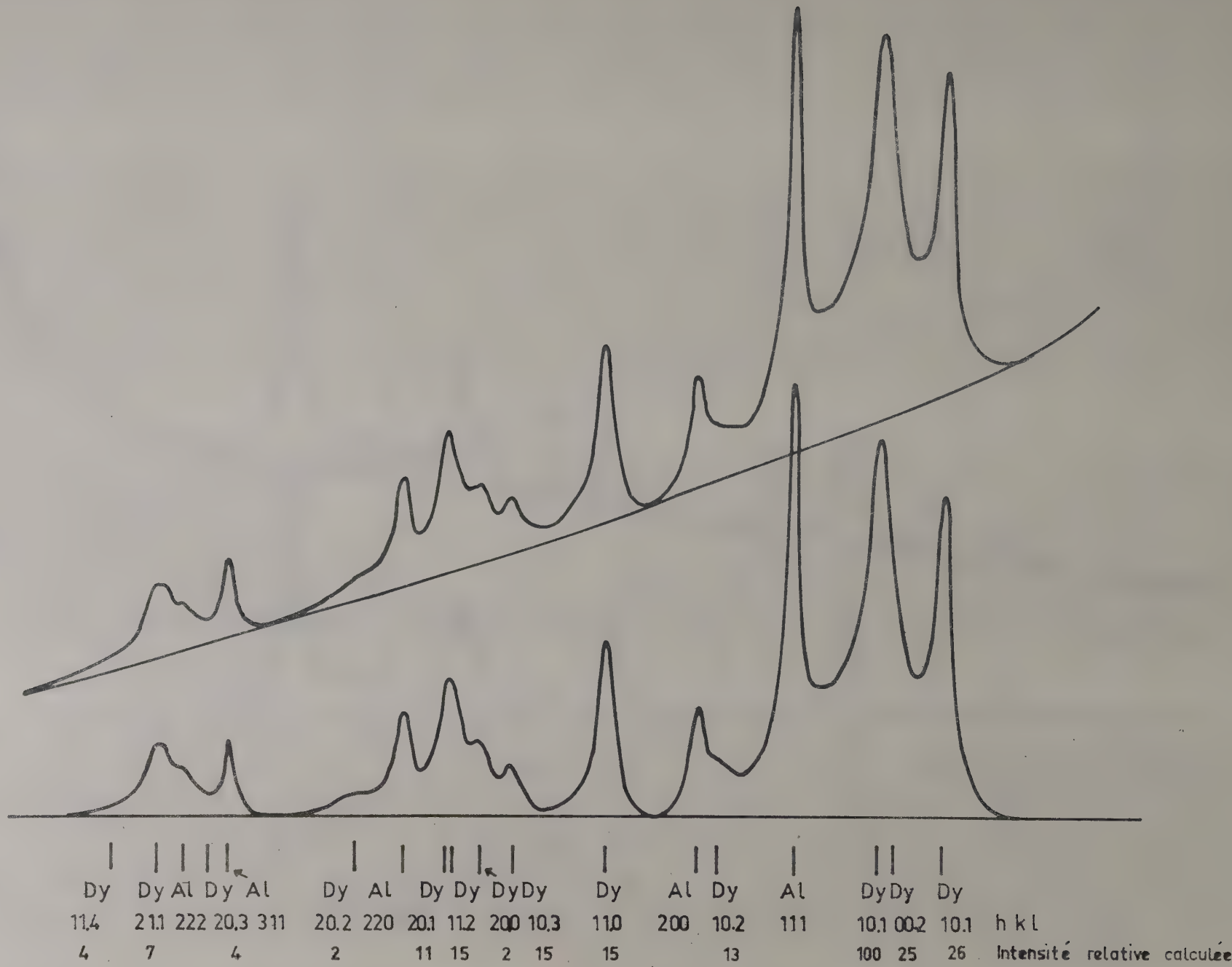
Dy Dy Al Dy Al Dy Al Dy Dy Dy Dy Dy Al Dy Al Dy Dy Dy
11.4 21.1 222 20.3 311 20.2 220 20.1 11.2 200 10.3 11.0 200 10.2 111 10.1 00.2 10.1 h k l
4 7 4 2 11 15 2 15 15 13 100 25 26 Intensité relative calculée

Figure -7.

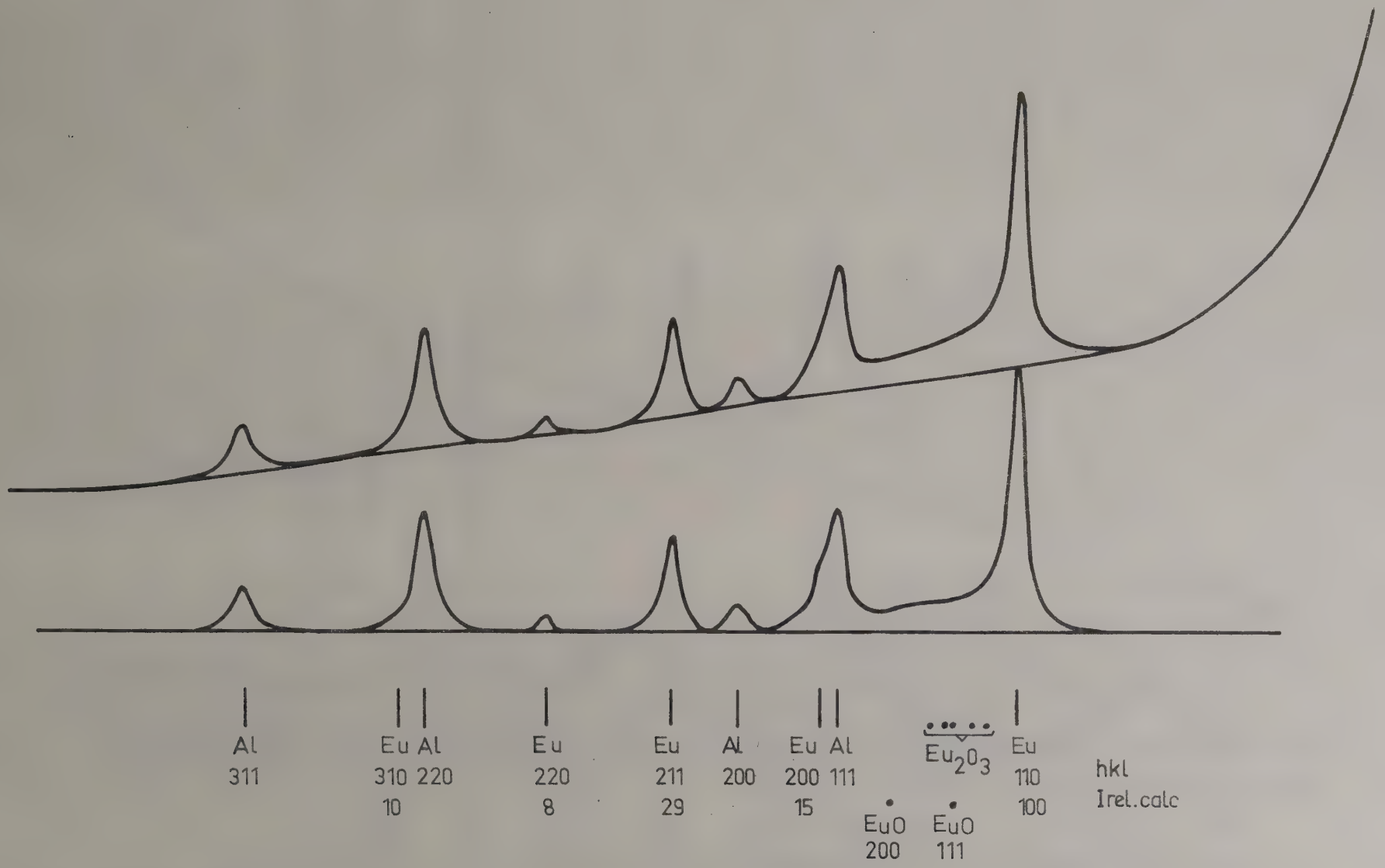
Al
311
Eu Al
310 220
10
Eu
220
8
Eu
211
29
Al
200
Eu Al
200 111
15
EuO
200
EuO
111
Eu2O3
Eu
110
100
hkl
Irel.calc

Figure - 8.

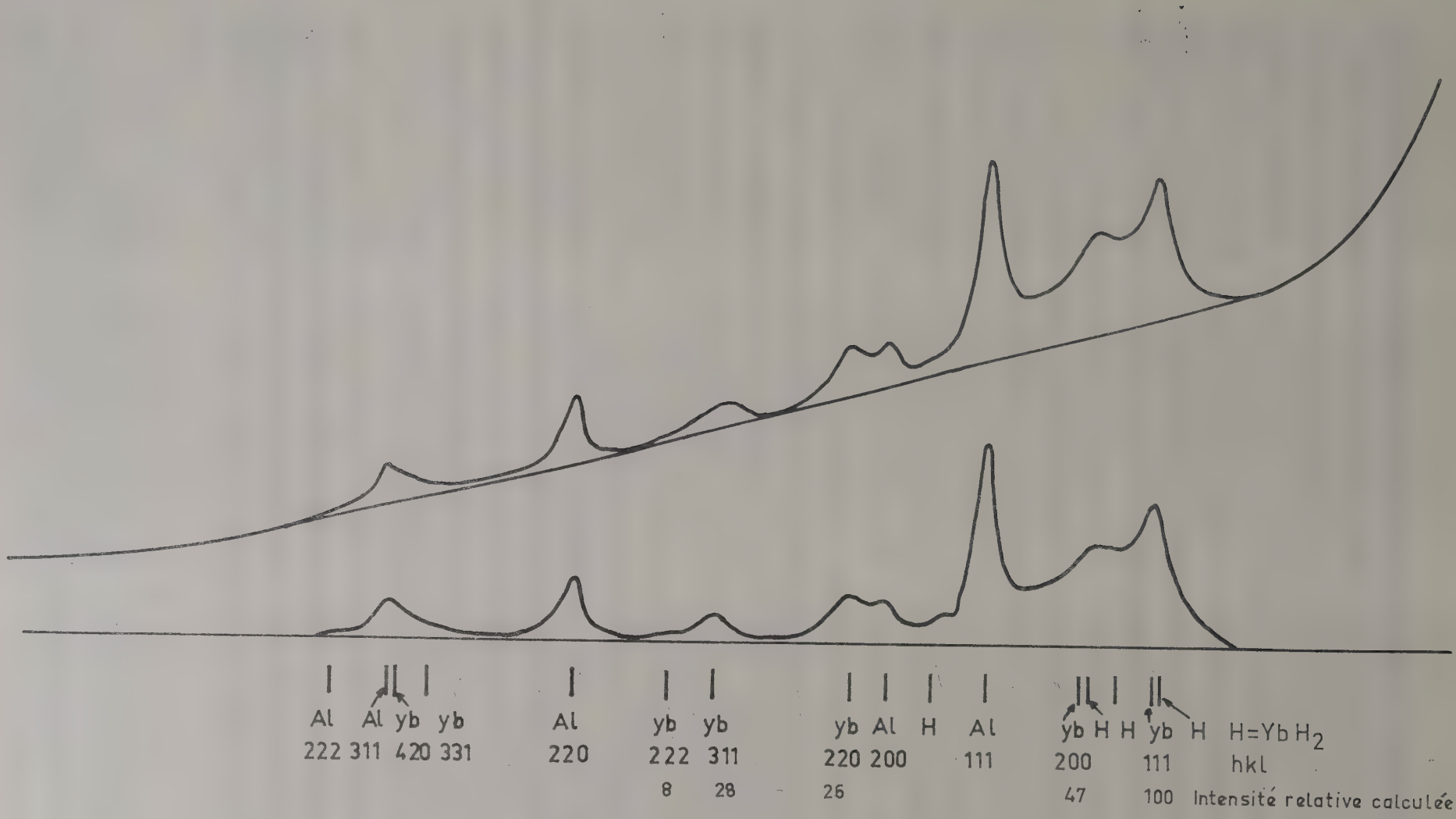
Al Al yb yb Al yb yb yb Al H Al yb H H yb H H=Yb H2
222 311 420 331 220 222 311 220 200 111 200 111 hkl
8 28 26 47 100 Intensité relative calculée

Figure - 9.

Les distances réticulaires observées sont en bon accord avec les valeurs calculées, aux erreurs d'expérience près, et tous les éléments étudiés présentent, à l'état de couches minces, la même structure qu'à l'état massif, lorsque la taille des cristaux est supérieure à une cinquantaine d' Å. Toutefois, dans le cas de l'ytterbium, nous avons observé une faible proportion de phase α hexagonale compacte, lors de condensations très rapides, de vitesse supérieure à 50 ou 70 Å/s, sur des supports refroidis à des températures un peu inférieures à la température ordinaire. Cela est en accord avec les observations de C. BOULESTEIX et coll. (21) (22) qui ont montré que cette structure peut exister sous forme métastable à la température ordinaire dans les couches minces.

Rappelons que la forme hexagonale compacte de l'ytterbium, observée pour la première fois par F.H. SPEDDING et coll. (4), apparaît dans deux domaines distincts du diagramme de phases. L'un d'eux, délimité par D.R. STEPHENS (23), s'étend de 570 à 970°K environ aux basses pressions et présente un point triple de coordonnées voisines de 720°K et 18 Kbar ; dans ce domaine, la structure hexagonale serait stabilisée par des impuretés (4) (23). L'autre domaine d'existence de la phase hexagonale de l'ytterbium se situe aux températures inférieures à la température ordinaire et aux pressions inférieures à quelques Kbar (24). F.X. KAYSER(25,26) estime à 270 °K la température à laquelle les deux phases α et β sont en équilibre thermodynamique, sous une atmosphère ; la forme α serait stabilisée par des fautes d'empilement et le passage $\alpha \rightleftharpoons \beta$ se ferait par une transformation martensitique. La distance interatomique est à peu près la même dans les deux phases α et β.

Le fait que nous ayons observé la phase hexagonale à la suite des évaporations les plus rapides, donc dans des conditions de contamination faibles, et sur des supports ayant une température voisine de 285°K, semble indiquer qu'il qu'il s'agit de la phase basse température.

Les intensités des anneaux observées pour les cinq éléments étudiés correspondent assez bien à celles prévues par la théorie cinématique. Nous remarquons néanmoins dans tous les cas, sauf pour l'europium dont la

structure n'est pas compacte, un renforcement d'intensité des anneaux d'indices (h k 0) , où k peut être entier ou nul. Cela est caractéristique d'une texture partielle de l'échantillon, l'orientation d'une direction cristallographique particulière étant, pour un grand nombre de cristaux, à peu près perpendiculaire au plan de la couche ; pour les cristaux de structure hexagonale, il s'agit de l'axe c ; pour les cristaux cubiques à faces centrées, il s'agit de la direction [100] . L'échantillon reste néanmoins polycristallin.

Nous avons vérifié l'existence de cette texture en observant la variation de l'aspect du diagramme de diffraction lorsqu'on incline l'échantillon : la normale au plan du film et la direction du faisceau d'électrons incident ne coïncident plus et les anneaux (h k 0) présentent alors des renforcements en forme de paires d'arcs.

Quelques échantillons de gadolinium dont la taille des grains était de l'ordre de 60 Å ont été étudiés entre - 100°C et + 100° C. En effet, à l'état massif, le gadolinium présente au voisinage du point de Curie une remarquable dépendance des paramètres cristallins en fonction de la température (27) (28) (29). A l'aide des valeurs de a et de c , déterminées par diffraction X, entre 120 et 370°K, (cf. fig 10) nous avons calculé d(11. 0) et d(10. 1) pour quelques températures caractéristiques (tableau IX), afin de les comparer à nos mesures. La distance d (11. 0) varie peu dans le domaine ferromagnétique et croît à peu près linéairement dans le domaine paramagnétique ; la distance d (10. 1) présente un léger minimum au voisinage du point de Curie.

Notre précision expérimentale est insuffisante pour mettre en évidence de telles variations. On voit sur la figure 11. que ces distances réticulaires restent sensiblement constantes dans le domaine de température étudié.

Nous remarquons que d (11. 0), est toujours inférieure à la valeur du métal massif, la différence étant légèrement plus grande que l'erreur expérimentale. Cet effet, que nous avons pu attribuer à la taille des grains de

l'échantillon, a fait l'objet d'une étude systématique qui sera exposée dans le prochain paragraphe.

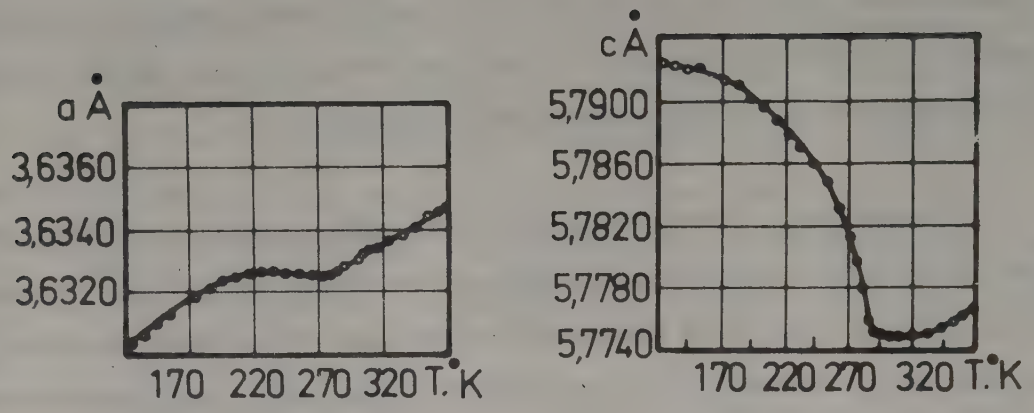

Figure - 10. Paramètres du gadolinium, d'après V.V. VOROB'EV et coll. (29)

Tableau IX

T°K	a Å	d(11.0) Å	c Å	d(10.1) Å
170	3,6320	1,8160	5,79 14	2,764 0
290	3,6328	1,8164	5,7751	2,7627
370	3,6347	1,8173	5,7767	2,7640

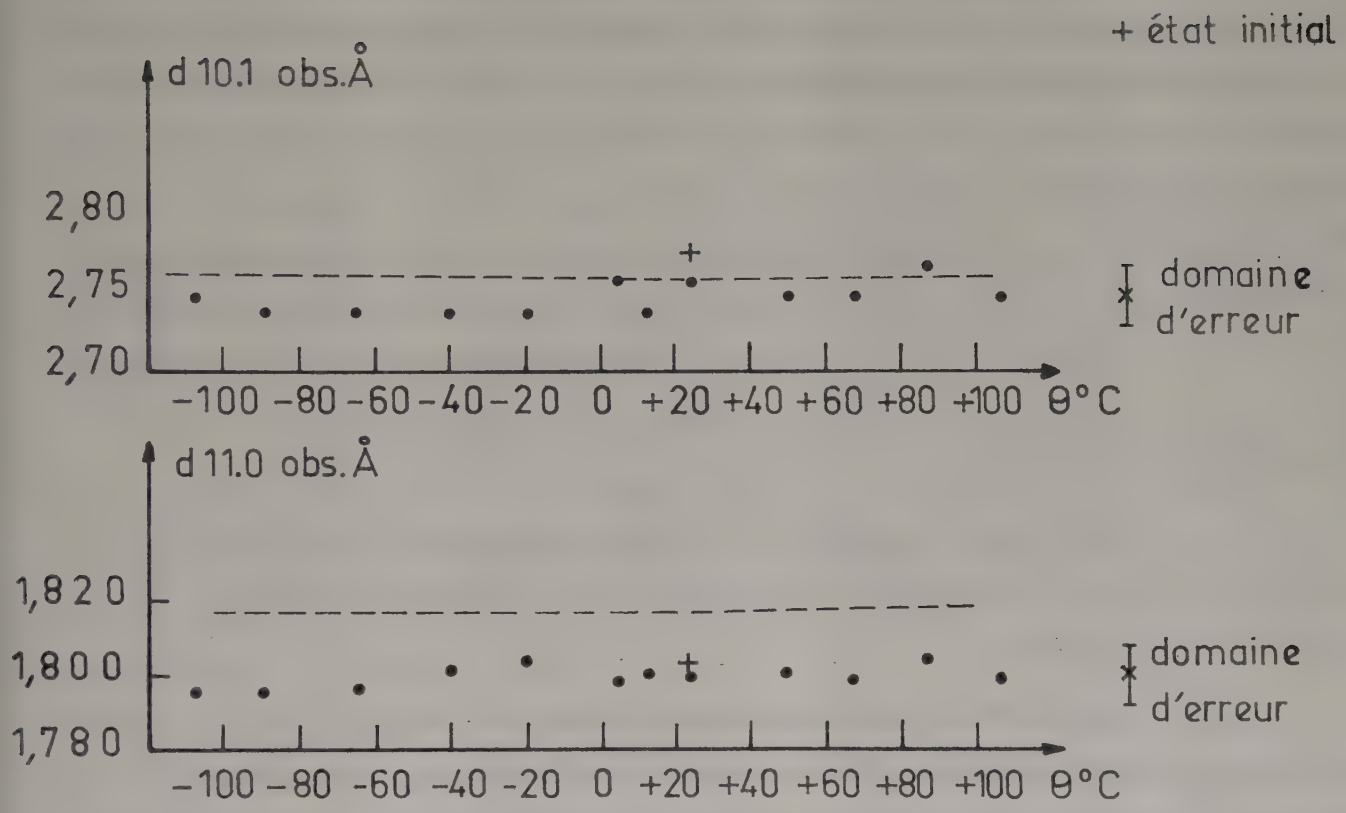

Figure 11 Distances réticulaires pour une couche mince de gadolinium protégée par un "sandwich" d'aluminium en fonction de la température θ ; Température du support pendant l'évaporation : $\theta_s = 24°C$; $\phi = 58$ Å.

--------- V.V. VOROB'EV et coll. (29).

II - VARIATION DE LA DISTANCE INTERATOMIQUE EN FONCTION DE LA TAILLE DES GRAINS.

Nous présentons ici les variations de la distance interatomique d_1 observées pour les cinq terres rares lorsque la taille des grains diminue.

A partir de nos résultats d'expériences, nous avons pu remarquer que la taille des grains ϕ est d'autant plus petite que l'épaisseur est plus faible, et cela principalement dans la gamme des épaisseurs inférieures à 100 Å. Par ailleurs, ϕ est d'autant plus petite que la vitesse de condensation est plus élevée; toutefois, pour obtenir un abaissement net de ϕ en fonction de ce paramètre, il faut que la vitesse de condensation augmente d'un facteur 20 ou 30 et passe, par exemple, de quelques Å/s à plusieurs dizaines d' Å/s. Une variation de la température du support de -30°C à + 50°C ne modifie pas sensiblement la valeur de ϕ ; par contre celle-ci diminue d'une manière appréciable si la température du support atteint + 80°C.

Nous avons pu préparer des échantillons dont la taille moyenne des grains atteint une dizaine d' Å en faisant varier uniquement épaisseur et vitesse de condensation.

Rappelons que pour les cristaux cubiques à faces centrées, la distance interatomique est $d_1 = \frac{a}{\sqrt{2}}$; pour les cristaux cubiques centrés elle est $d_1 = \frac{a\sqrt{3}}{2}$. Dans le cas des cristaux hexagonaux, nous utilisons la distance interatomique située dans le plan perpendiculaire à l'axe c, car nous pouvons la déterminer avec une plus grande précision que la distance parallèle à cet axe ; d_1 est alors égale au paramètre a.

Nous allons présenter successivement les résultats relatifs aux trois terres rares lourdes, gadolinium, terbium et dysprosium, puis ceux concernant l'ytterbium et l'europium.

II - 1 GADOLINIUM

Quelle que soit la taille des grains, la structure des échantillons est hexagonale compacte. Nous reviendrons sur ce point ultérieurement. Comme nous l'avons vu, plus les grains sont petits, plus les anneaux deviennent larges.

Par suite d'une texture particulièrement prononcée des couches minces de gadolinium, le premier anneau (10.0) reste suffisamment distinct sur la majorité des diagrammes pour qu'il soit possible de déterminer son diamètre et sa largeur à mi-hauteur, et donc de déduire la distance réticulaire d(10.0) et la taille des grains.

Considérons tout d'abord les couches protégées par de l'aluminium. Sur la figure 12 nous avons superposé quatre enregistrements densitométriques relatifs à des échantillons de différentes épaisseurs e dont la taille moyenne des grains passe de 60 à 16 Å. Cette figure montre clairement le décalage progressif de l'anneau (10.0) lorsque ϕ diminue.

Pour e = 100 Å, l'anneau (10.1) se compose avec un halo supplémentaire que nous observons pour tous les échantillons d'épaisseurs comprises entre 50 et 150 Å (figure 13). Un halo de même type est observé lorsqu'on remplace l'aluminium par le cuivre.

On sait qu'un échantillon amorphe donne un halo de diffraction, dont le maximum d'intensité correspond approximativement à l'anneau le plus intense du diagramme de Debye-Scherrer de la même substance à l'état cristallisé ; il s'agit de l'anneau (111) si la structure est cubique à face centrées, (110) si la structure est cubique centrée ; dans le cas de la structure hexagonale compacte, le halo apparaît à l'emplacement du triplet (10.0), (00.2), (10.1), approximativement centré sur (00.2). Dans les trois cas, des considérations géométriques simples montrent que la distance minimale entre atomes, x_m, dans l'échantillon amorphe, s'exprime, en fonction de la distance réticulaire du halo, par

$$x_m \simeq d\sqrt{\frac{3}{2}} \quad .$$

Nous avons porté sur un graphique (figure 14) les distances minimales d'approche x_m, calculées à partir du diamètre du halo, en fonction de l'épaisseur de la couche de gadolinium. Nous y avons indiqué de plus les valeurs de x_m pour l'aluminium, le cuivre et des mélanges équiatomiques Al-Gd et Al-Cu. Nous avons admis que pour Gd la distance interatomique est égale à 3,60 Å ; cette valeur est obtenue en faisant la moyenne des distances entre premiers

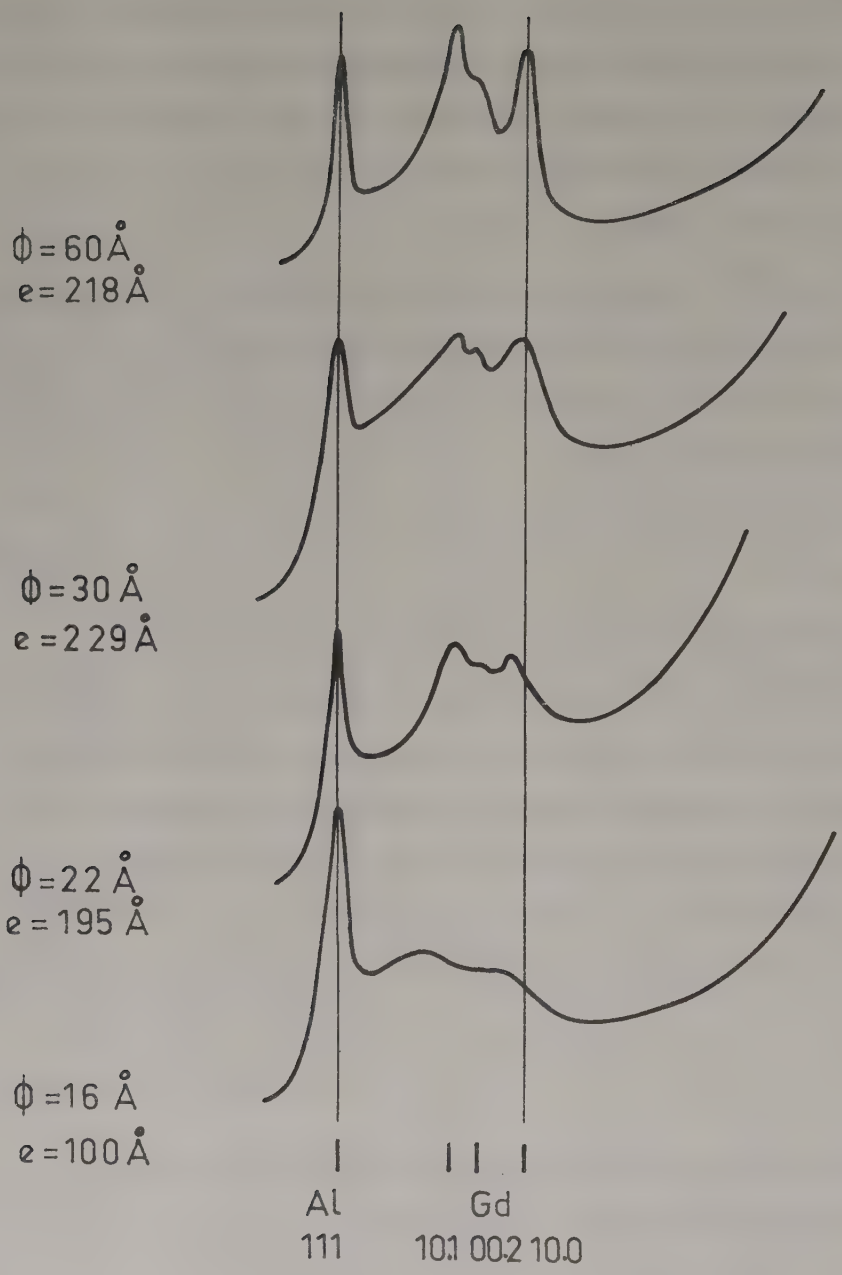

Figure 12 Diagrammes de diffraction électronique du gadolinium (ϕ = taille des grains).

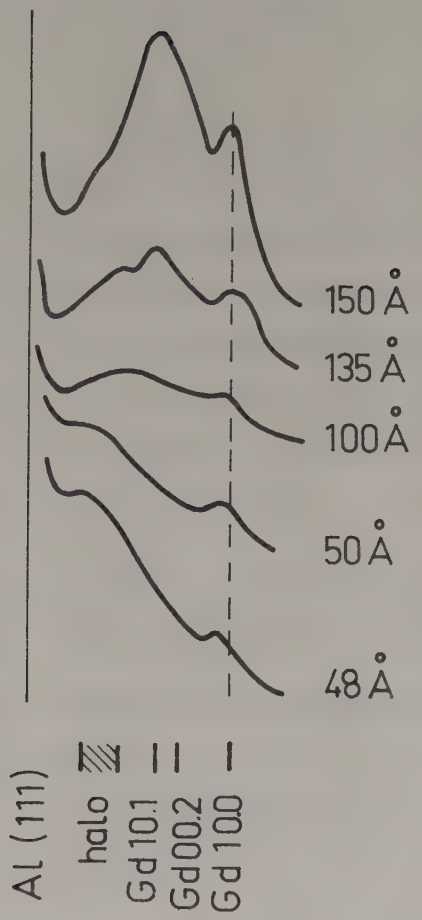

Figure 13 Enregistrements densitométriques du centre des diagrammes de diffraction pour différentes épaisseurs de gadolinium.

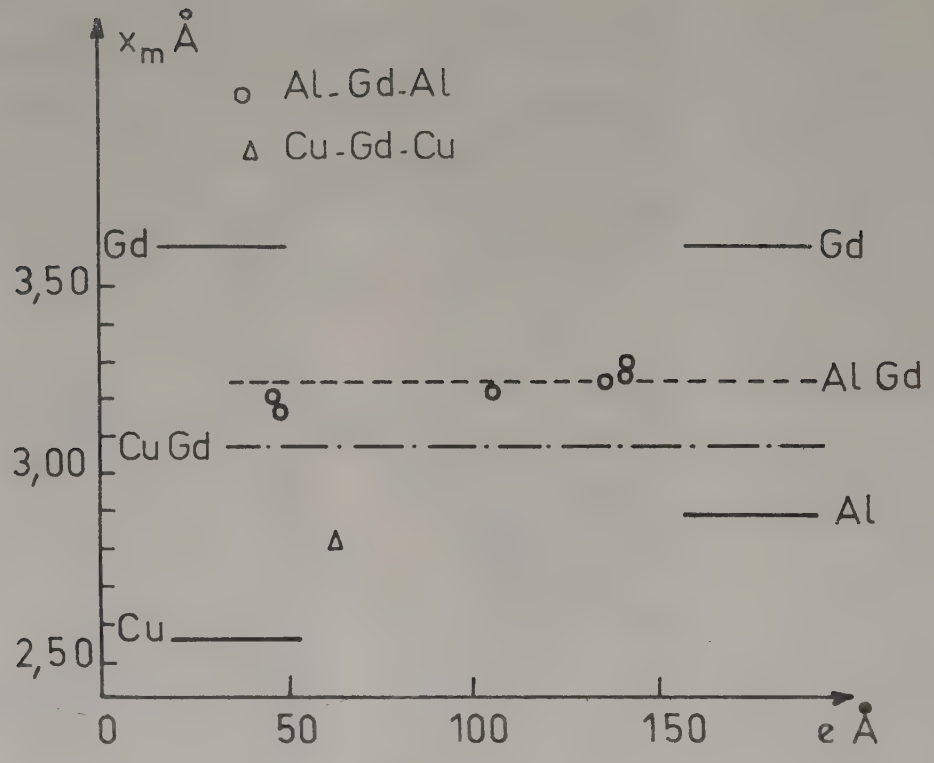

Figure 14 Distances minimales d'approche x_m observées et calculées pour les corps purs et les mélanges équiatomiques.

voisins dans les directions parallèle et perpendiculaire à l'axe c.

Le halo, est attribuable à un composé amorphe Al-Gd, de proportion à peu près équiatomique, un peu plus riche en aluminium ou en cuivre aux faibles épaisseurs, un peu plus riche en gadolinium aux épaisseurs supérieures à 100 Å.

La variation de a en fonction de ϕ est portée sur la figure 15 pour différents types d'échantillons. D'après cette figure, on voit que les résultats obtenus sont différents selon que les couches servant de support et de protection sont métalliques (Al, Cu, Au) ou constituées de SiO. La courbe inférieure de la figure 15 , relative aux couches protégées par un métal, montre que la constante réticulaire a décroît de $3,62 \pm 0,01$ Å à $3,50 \pm 0,03$ Å quand la taille des grains de gadolinium décroît de 50 à 10 Å environ. Cette décroissance ne semble pas dépendre de la nature du métal protecteur utilisé.

Entre deux couches de SiO, (courbe supérieure), a croît, dans ce même domaine, de $3,62 \pm 0,01$ Å à $3,75 \pm 0,02$ Å.

Le rapport $\frac{c}{a}$ semble diminuer lorsque la taille des grains diminue (figure 16). Il varie de $1,60 \pm 0,01$ à $1,57 \pm 0,01$. Cette diminution est observée principalement dans le cas d'échantillons SiO-Gd-SiO, mais paraît exister aussi dans le cas d'échantillons Al-Gd-Al ; la valeur du rapport $\frac{c}{a}$ tend vers la valeur limite observable dans la série des terres rares.

Diffusion des atomes d'oxygène dans le gadolinium.

Compte tenu de la dilatation de la maille observée pour le gadolinium lorsqu'il est protégé par des couches de SiO, il y a lieu de discuter l'éventualité d'une insertion d'atomes d'oxygène dans le réseau. Les conditions de pression pendant les évaporations sont telles que la contamination par l'atmosphère résiduelle doit rester négligeable. Par contre, on peut envisager que des atomes d'oxygène, présents en excès dans les couches de SiO, puissent diffuser à partir de celles-ci. Ces couches sont en effet obtenues par l'évaporation thermique de SiO_2.

Une dilatation de la maille ne pourrait éventuellement provenir que

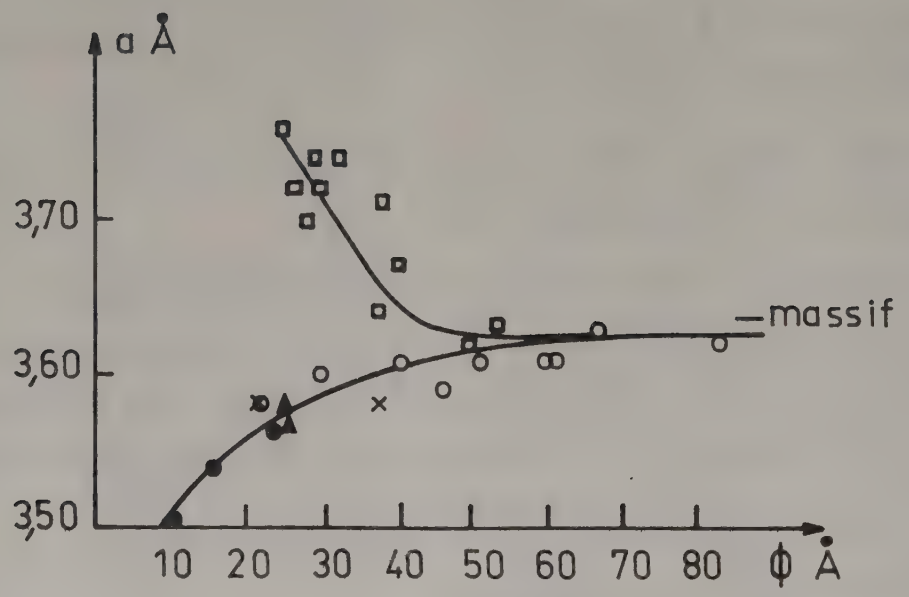

Figure 15 Variation du paramètre a du gadolinium en fonction de la taille des grains ϕ.

□ SiO - Gd - SiO ; o Al - Gd - Al ; Δ Cu - Gd - Cu ; x Au - Gd - Au

● ▲ x: valeurs obtenues à partir de $d_{10.0}$ seule observable.

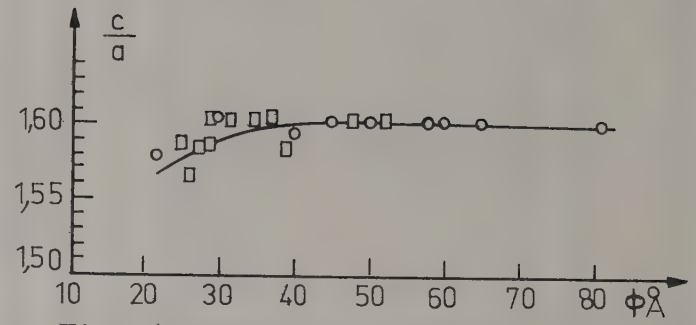

Fig. 16 Variation du rapport c a du gadolinium en fonction de la taille des grains
Φ. □ Si0-Gd-Si0 :o Al-Gd-Al

d'une diffusion en volume et non d'une diffusion dans les joints de grains. C'est donc de la diffusion en volume que nous allons discuter.

Nous admettons que la diffusion d'atomes d'oxygène, dans des grains de l'ordre de 20 à 50 Å de gadolinium est analogue à ce qu'elle est pour le métal massif ; la vitesse de transport v, égale par définition au nombre d'atomes traversant 1 cm^2 de surface par seconde, est alors donnée par

$$v = - D \frac{dc}{dx}$$

Dans cette expression $\frac{dc}{dx}$ est le gradient de concentration dans la direction perpendiculaire à la surface traversée, et la constante de proportionnalité D est le coefficient de diffusion.

Si la concentration en oxygène à l'abscisse x = o et au temps t = o est c_o, la concentration c à l'abscisse x et au temps t est donnée par la relation (30)

$$c = \frac{c_o}{\sqrt{\pi Dt}} \exp. - \frac{x^2}{4 Dt} .$$

Nous n'avons pas trouvé de données directement applicables à notre cas d'expérience. Nous avons donc calculé un ordre de grandeur du coefficient de diffusion en volume de l'oxygène dans le gadolinium, à l'aide de valeurs expérimentales existant dans la littérature (31 , 32 , 33) pour divers métaux de structure compacte (Ag, Cu, Ni, Feγ, Hf, Th). Celles-ci ne sont connues que pour des températures élevées. Nous avons tout d'abord admis que le coefficient de diffusion dans le gadolinium à haute température est du même ordre de grandeur que dans d'autres métaux, de structure cubique à faces centrées ou hexagonale compacte, ayant des distances interatomiques comparables. En effet, le tableau X et la courbe de la figure 17 montrent que, pour un rapport $\frac{T}{T_F}$ donné, égal ici à 0,75, où T_F est la température de fusion du métal, le coefficient de diffusion tend vers une valeur constante lorsque la distance entre premiers voisins est supérieure à 3 Å. C'est bien le cas pour les terres rares.

Nos échantillons restant à la température ordinaire, le rapport $\frac{T}{T_F(Gd)}$ est égal à 0,2. Nous avons donc calculé le coefficient de diffusion de l'hafnium pour une température égale à 0,2 $T_F(Hf)$ par extrapolation de la loi :

$$D = 0,660 \exp - \frac{50820 \pm 240}{RT}$$

déterminée (32) entre 500°C et 1100°C. Nous avons obtenu $D = 1,6.10^{-23}$ $cm^2 s^{-1}$;

Tableau X

Elément et atome diffusant		Structure	Distance 1e voisins Å	$\log_{10}$ D.
Ni	(C)	CFC	2,49	- 6,4
Cu	(O)	CFC	2,54	- 7,3
Fe γ	(C)	CFC	2,58	- 6,3
Fe γ	(N)	CFC	2,58	- 6,3
Ag	(O)	CFC	2,89	- 5,5
Hf	(O)	H	3,19	- 6,1
Th	(N)	CFC	3,60	- 5,8

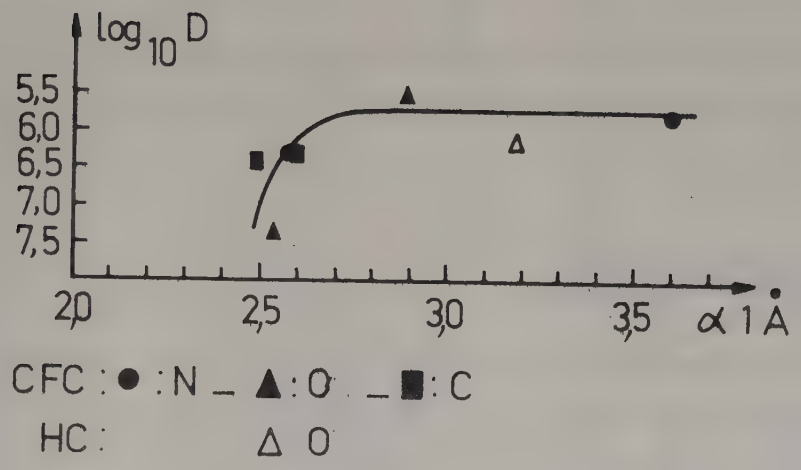

Figure - 17. Variation du coefficient de diffusion en fonction de la distance interatomique à la température T = 0,75 T_F.

cependant, l' hafnium présentant, à haute température, un coefficient de diffusion un peu inférieur à celui des autres métaux (cf. fig 17), nous avons admis pour le gadolinium la valeur $D \simeq 10^{-22}$ cm^2. s^{-1}. A partir de celle-ci nous avons évalué le rapport de la concentration c , à la concentration c_o pour les deux abscisses $x = 3$ Å et $x = 4$ Å, au temps t = 28 heures.

$\frac{c}{c_o}$	x
1	3 Å
8.10^{-10}	4 Å

L'oxygène ne dépasserait donc pas la première couche atomique de chaque grain de gadolinium. Néanmoins, les hypothèses sont nombreuses et, bien qu'elles semblent justifiées, le résultat de ce calcul reste approché.

Pour les autres terres rares, nous n'avons pas utilisé SiO comme couche protectrice, mais seulement un métal, le plus souvent l'aluminium.

II- 2 - TERBIUM - DYSPROSIUM

Sur les figures 18 et 19 sont superposés les enregistrements densitométriques relatifs à des échantillons dont la taille moyenne des grains varie de quelques dizaines à une dizaine d'Å. Nous observons une évolution du diagramme de diffraction analogue à celle mise en évidence pour le gadolinium ; elle s'accompagne d'une nette augmentation du diamètre de l'anneau (10.1) pour les échantillons à petites tailles des grains (ϕ = 19 Å pour Tb, ϕ = 13 Å pour Dy). Pour ces derniers, il n'apparaît plus qu'un changement de pente dans la courbe densitométrique à l'emplacement de l'anneau (10.0). D'une manière générale, l'intensité de cet anneau est toujours plus faible que celle de l'anneau (10.1) ce qui traduit une texture moins importante ici que dans le cas du gadolinium.

La figure 20 , relative au dysprosium, montre, un dépouillement du triplet (10.0),(00.2),(10.1). La courbe(a) est l'enregistrement microdensitométrique; la

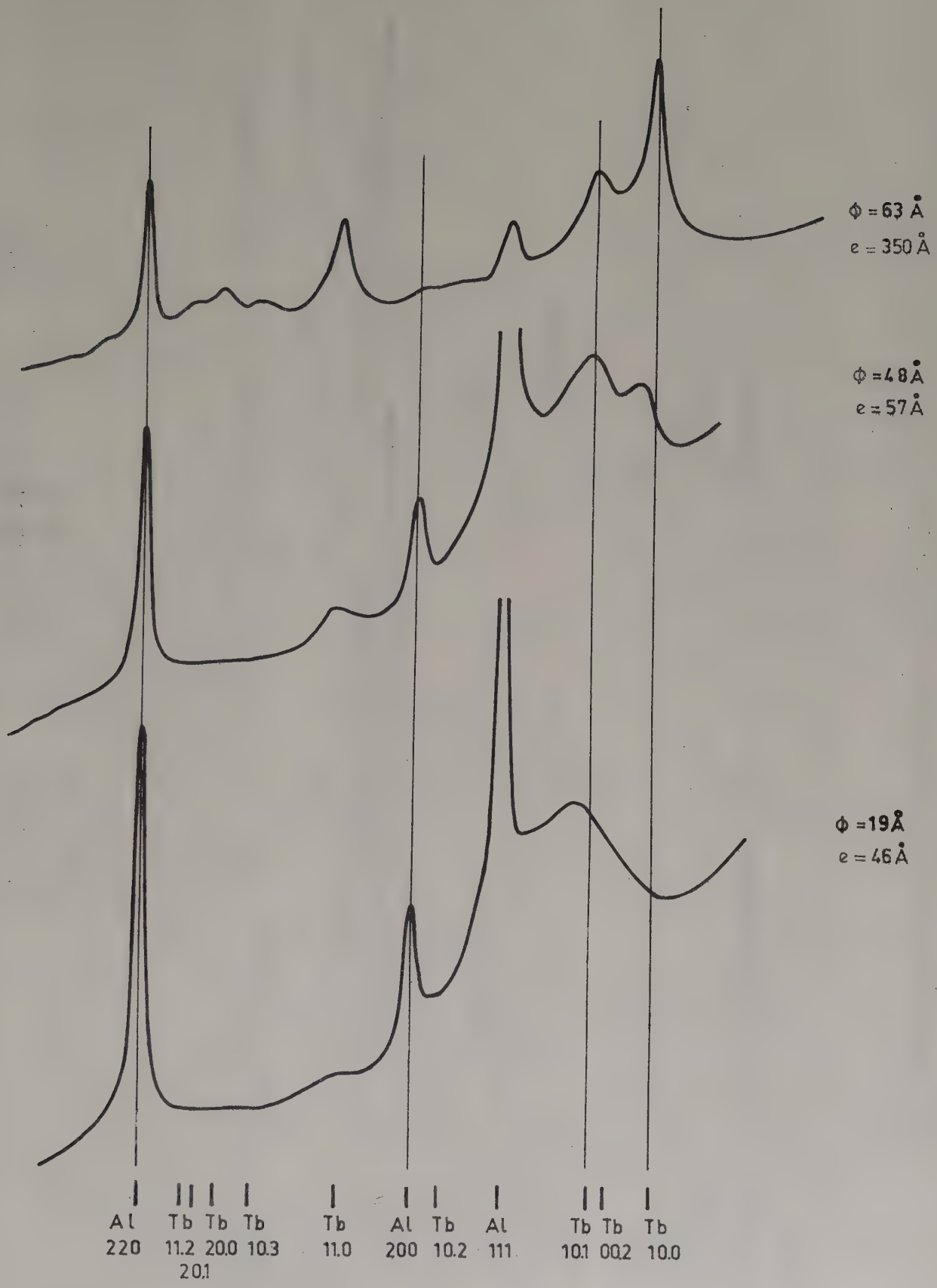

Figure-18. Diagrammes de diffraction électronique du terbium (Φ taille des grains).

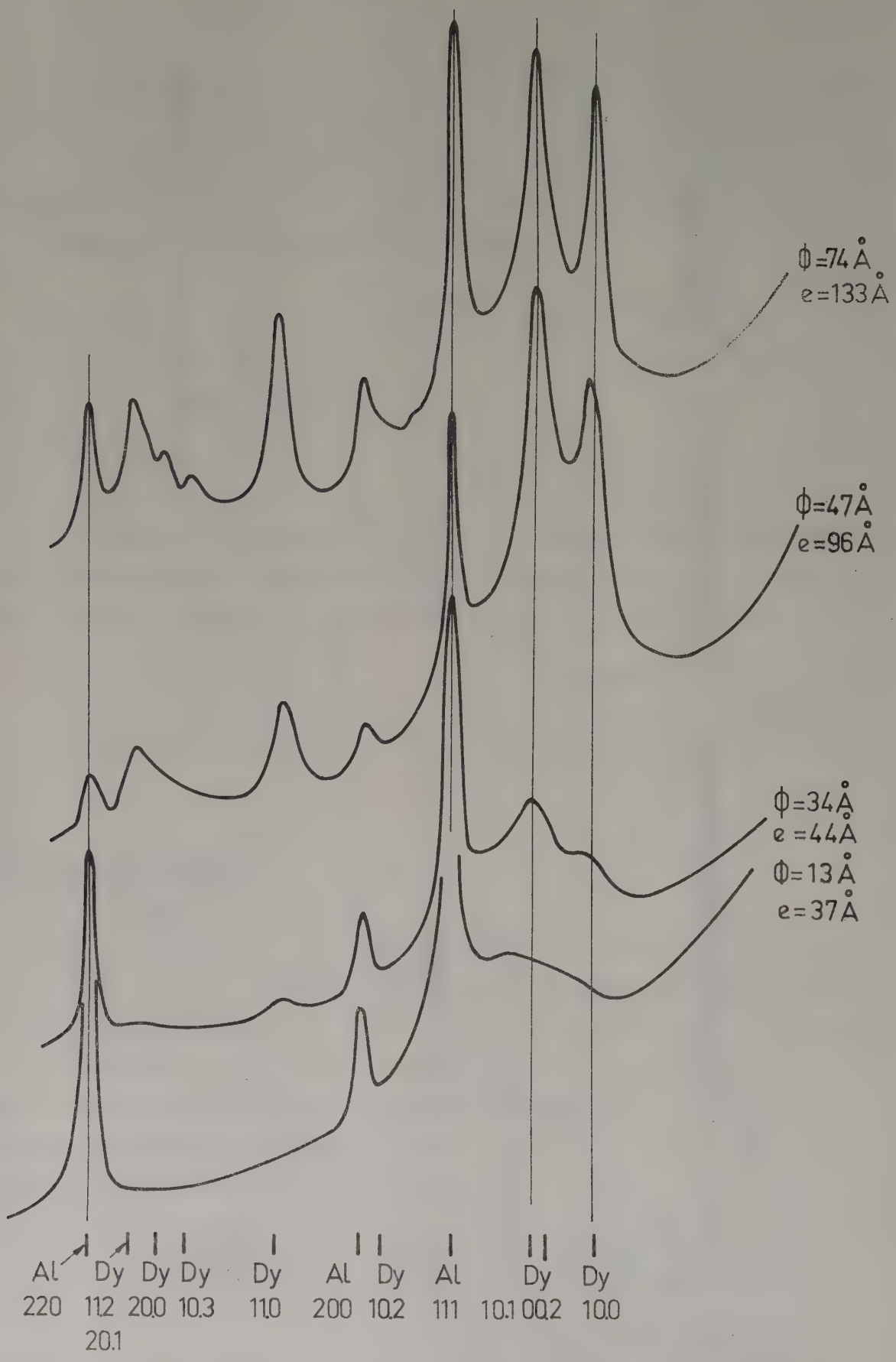

Figure-19. Diagrammes de diffraction électronique du dysprosium (ϕ : taille des grains)

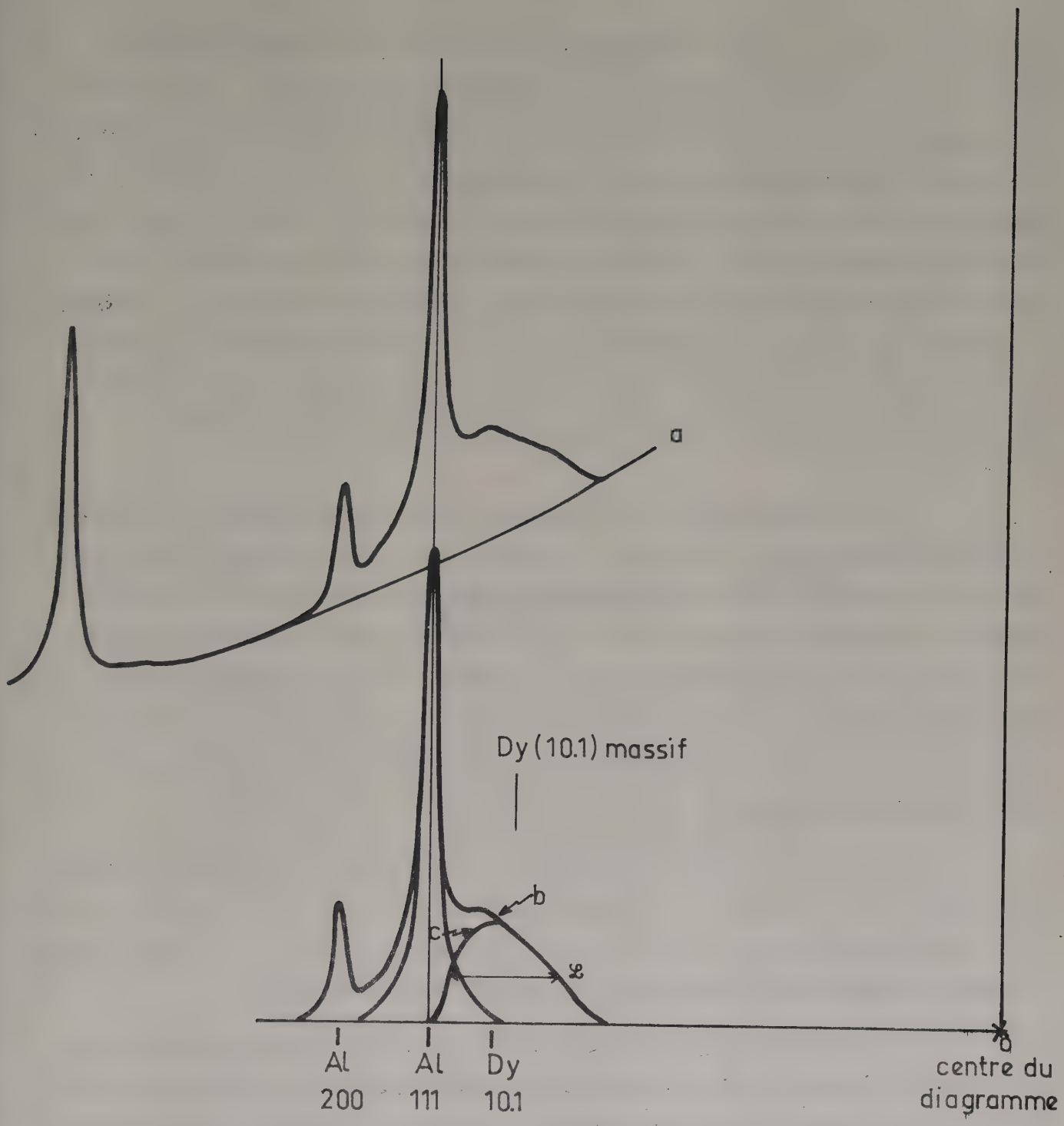

Figure-20. Dépouillement du diagramme de diffraction du dysprosium pour $\phi = 13$ Å. $\mathcal{L}$: largeur à mi-hauteur du triplet (10. 0) (00. 2) (10. 1).

courbe (b) est obtenue après déduction du fond continu et la courbe (c) après avoir déduit de plus l'aile droite de la raie (11 1) de l'aluminium ; cette dernière correspond donc au profil de l'intensité diffractée par le dysprosium. Le diamètre de l'anneau (10. 1) est déterminé par le maximum de la courbe (c). La valeur du paramètre a en est déduite en supposant que le rapport $\frac{c}{a}$ reste constant quand la taille des grains diminue, et garde la même valeur qu'à l'état massif, soit 1,573. Cette hypothèse se trouve parfaitement justifiée par le fait que la valeur du rapport $\frac{c}{a}$ est très peu différente de la valeur minimale observée dans la série des terres rares lourdes. Les mêmes procédés de dépouillements et la même hypothèse ont été appliqués dans le cas du terbium ($\frac{c}{a} = 1,581$).

Par analogie avec le gadolinium, nous avons envisagé la formation de composés amorphes Tb-Al et Dy-Al aux interfaces. Si ce composé était équiatomique, il donnerait un halo de diffraction situé entre l'anneau (111) de l'aluminium et le triplet du métal de terre rare. La complexité du dépouillement du diagramme pour les échantillons de faible épaisseur ne permet pas de mettre clairement en évidence l'existence d'un tel halo. On peut toutefois la soupçonner d'après la forme de la courbe (c) de la figure 20 relative au dysprosium ; les courbes sont semblables pour le terbium.

Si un tel composé était présent, la largeur $\mathcal{L}$ du triplet serait plus faible que la valeur mesurée et ϕ serait plus grande. Une différence de 3mm sur $\mathcal{L}$ = 20 mm ferait passer la taille moyenne des grains de 13 Å à 15 Å par exemple ce qui ne changerait pas notablement les conclusions de ce travail.

Nous présentons figures 21 et 22 la variation de la constante réticulaire a en fonction de ϕ. Comme pour le gadolinium, nous observons pour le terbium et le dysprosium une diminution progressive de la distance interatomique, qui atteint environ 3 °/° pour ϕ = 15 Å.

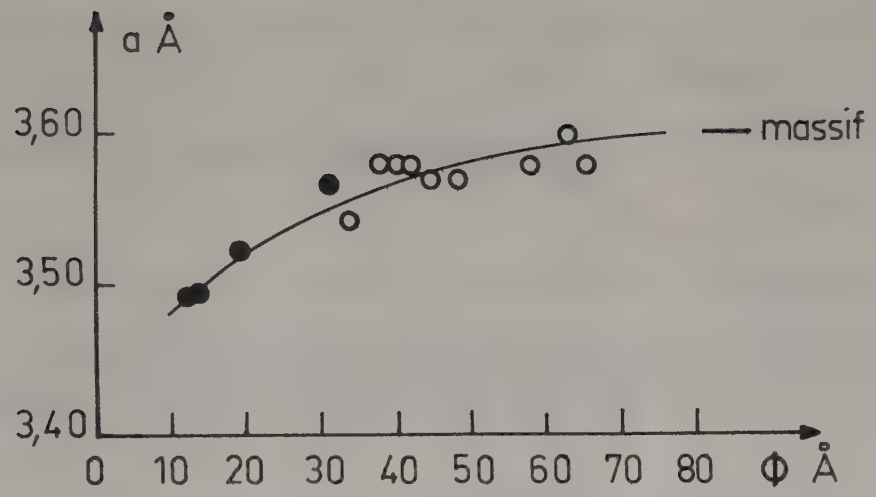

Figure - 21. Variation du paramètre a du terbium en fonction de la taille des grains ϕ.

o Al Tb Al

• Valeurs obtenues à partir du triplet (10.0) (00.2) (10.1) seul observable.

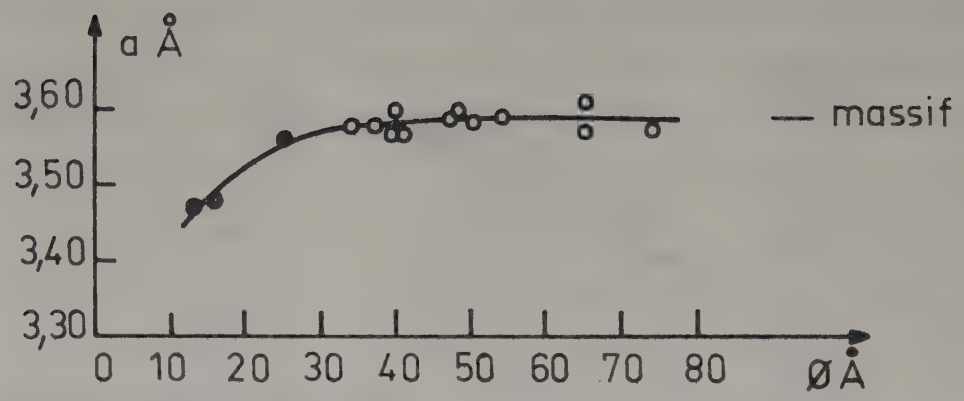

Figure - 22. Variation du paramètre a du dysprosium en fonction de la taille des grains ϕ.

o Al Dy Al

• Valeurs obtenues à partir du triplet (10. 0)-(00. 2)-(10. 1) non résolu et seul observable.

II-3 YTTERBIUM

Nous présentons figure 23 quatre enregistrements relatifs à des échantillons exempts d'hydrure, dont la taille des grains décroît de 52 à 15 Å, et l'enregistrement correspondant à un échantillon ayant subi une contamination par l'hydrogène. Signalons en effet que la formation de YbH_2 a été observée dans deux des vingt et un échantillons étudiés; cinq autres en comportaient une faible trace. La raie intense (200)(102) de ce composé apparaît sur le densitogramme ϕ = 33 Å (b) de la figure 23 et non sur ϕ = 33 Å (a). Il s'agit, en fait, d'un même échantillon dont le diagramme a été photographié une première fois dès la fin de l'évaporation (courbe a), puis une dizaine de minutes plus tard (courbe b). Après déduction du fond continu, les courbes (111) (200) des deux diagrammes sont superposables, à la raie d'hydrure près (figure 24). Nous sommes donc assurés que ce dernier se développe seulement après l'évaporation et que sa présence ne modifie ni la structure ni la morphologie des cristallites d'ytterbium.

La figure 25 montre le dépouillement détaillé des premiers anneaux du diagramme pour un échantillon d'épaisseur 50 Å, ϕ = 18 Å. De l'enregistrement densitométrique (courbe a), nous avons déduit successivement

- le fond continu (courbe b)
- les raies (111) de l'aluminium, et (111) de l'ytterbium (courbe c).

Le maximum de cette courbe correspond à une distance réticulaire 2,49 Å, très voisine de la valeur prévisible de d (200) pour cet échantillon, soit 2,51 Å. La hauteur de cette raie, approximativement moitié de celle de la raie (111) est en accord avec l'intensité calculée au paragraphe I de ce chapitre. Les diagrammes semblent s'interpréter complètement par les raies de l'ytterbium et de l'aluminium et ne montrent pas de halo supplémentaire, contrairement aux terres rares précédemment étudiées.

De l'ensemble des expériences effectuées, nous avons pu déduire, pour la variation de la distance interatomique en fonction de ϕ, la courbe de la figure 26 . Nous avons indiqué, sur cette figure, la valeur de d_1 pour le métal massif divalent, et celle qui correspondrait à l'ytterbium s'il présentait la valence trois, comme ses voisins du tableau périodique.

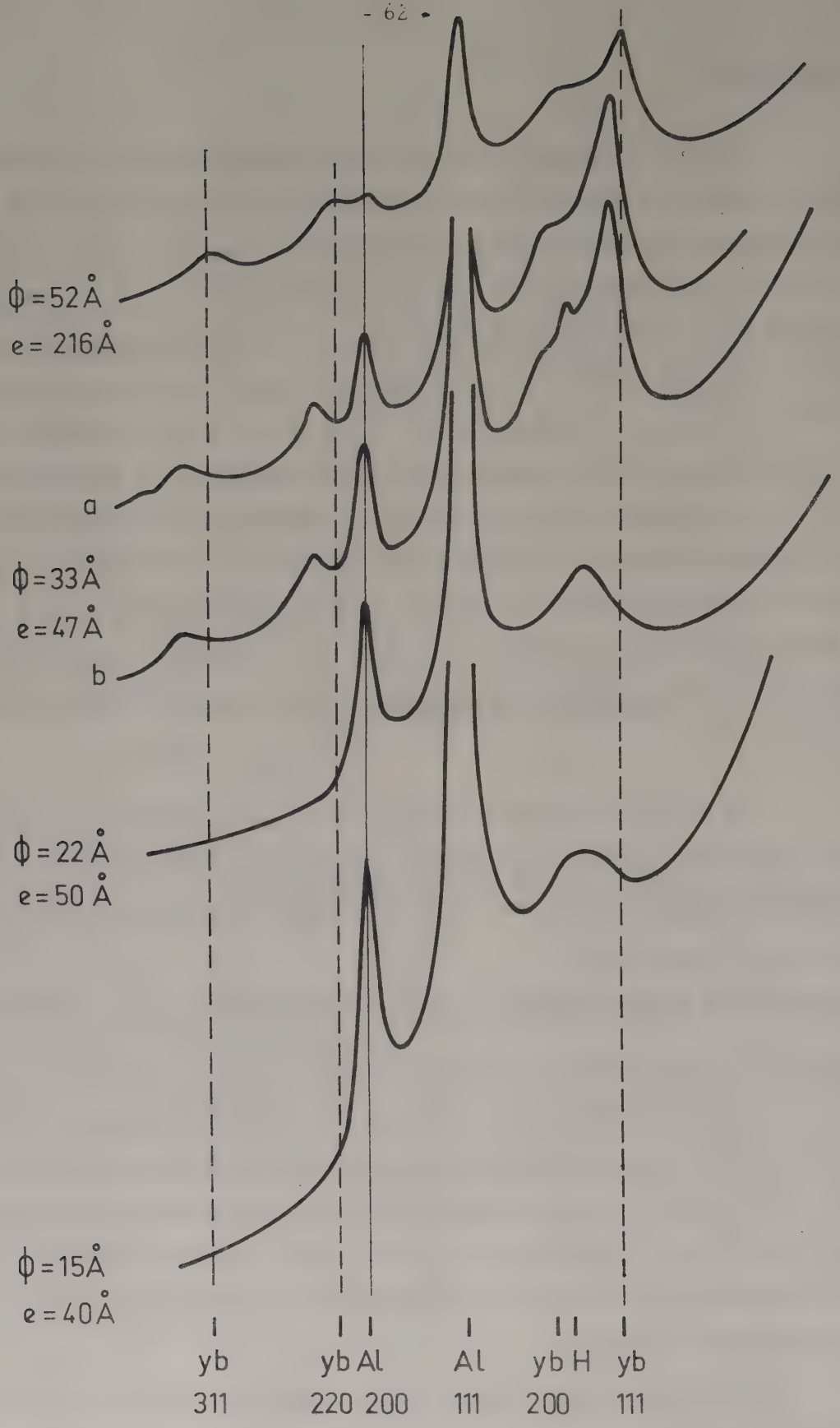

Figure -23. Diagrammes de diffraction électronique de l'ytterbium (ϕ = taille des grains).

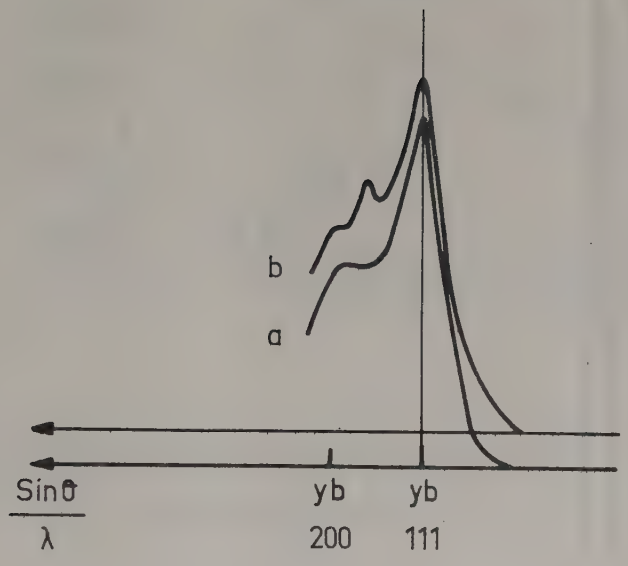

Figure - 24. Raies (111) et (200) de l'échantillon ϕ = 33 Å

a - Yb

b - Yb + YbH_2

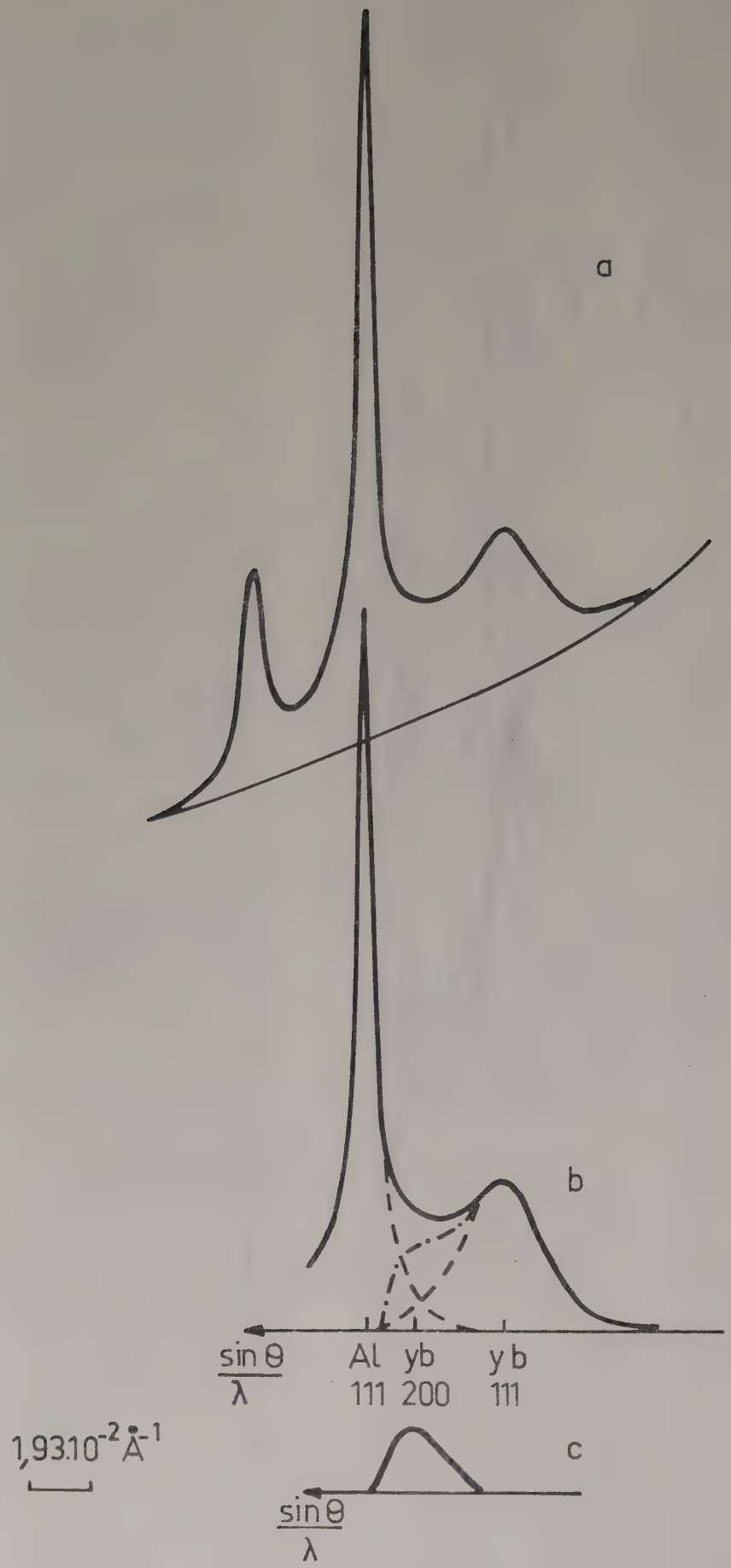

Figure 25 Analyse du diagramme de diffraction d'une couche d'ytterbium d'épaisseur 50 Å ϕ = 18 Å.

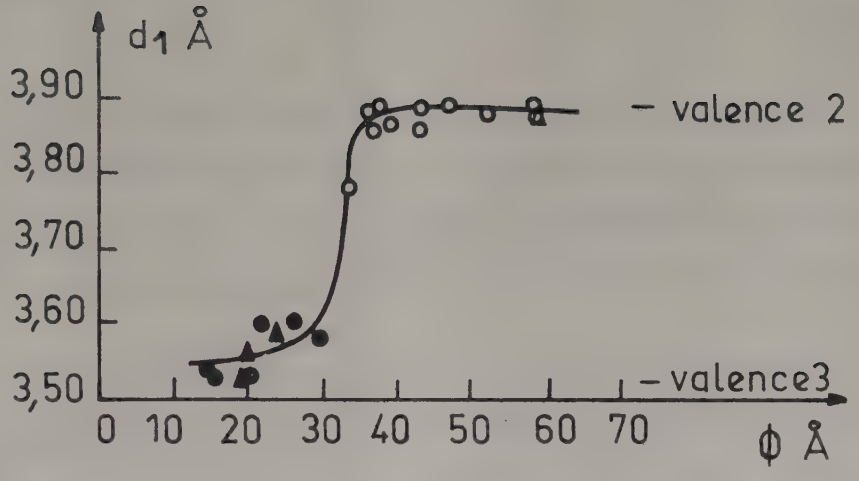

Figure-26. Distance interatomique d_1 de l'ytterbium en fonction de la taille des grains ϕ.

o Al Yb Al

Δ Ti Yb Ti

• ▲ Echantillons ne donnant qu'un seul anneau de diffraction.

Nous voyons apparaître au voisinage de $\phi = 35$ Å une variation brutale de la distance interatomique. A droite et à gauche de cette "discontinuité", les points expérimentaux correspondent respectivement aux valeurs caractéristiques des valences deux et trois (Cf. Chapitre III). Pour cette raison, nous notons Yb II les échantillons d'ytterbium dont la taille des grains est supérieure à 35 Å , et Yb III ceux à grains plus petits. On remarque que les couches protégées par un dépôt de titane donnent le même résultat que celles protégées par l'aluminium.

II-4 EUROPIUM

La figure 27 présente les enregistrements des diagrammes de diffraction électronique de l'europium pour différentes tailles de grains. Sur cette figure, nous avons porté trois diagrammes qui correspondent au métal et un diagramme pour lequel l'échantillon a subi une légère oxydation ($\phi = 64$ Å).

Comme nous l'avons vu dans le chapitre I, ce sont les échantillons les plus minces qui, dans ce cas particulier, sont les moins difficiles à obtenir à l'état pur. Ainsi, les courbes relatives aux échantillons $\phi = 24$ Å et $\phi = 22$ Å ne présentent qu'un seul anneau, (110), très élargi et déplacé par rapport à l'anneau correspondant aux couches plus épaisses, mais dont la forme, parfaitement symétrique après déduction du fond continu, ne révèle l'existence d'aucun anneau attribuable aux oxydes EuO et Eu_2O_3. Nous y reviendrons.

Dans les échantillons plus épais, il apparaît une proportion variable, soit des deux oxydes, soit du monoxyde seul. Cependant, pour l'ensemble des échantillons, les cristaux de métal pur restent toujours en nombre prédominant. Le diagramme correspondant à l'échantillon $\phi = 64$ Å par exemple présente, entre le pic (110) de l'europium et le pic (111) de l'aluminium, une intensité diffractée non négligeable. Un dépouillement du diagramme a été effectué (Cf. figure 28), en vue de déterminer le profil de cette distribution d'intensité. La courbe a est obtenue en déduisant le fond continu de l'enregistrement densitométrique. Les ailes des raies (110) de Eu et (111) de Al apparaissent en pointillés ; leur déduction conduit à la courbe b. Celle-ci peut être interprétée comme le diagramme d'un mélange de cristaux de monoxyde et d'oxyde trivalent ; en effet, ceux-ci donnent respectivement deux et six raies dans ce domaine

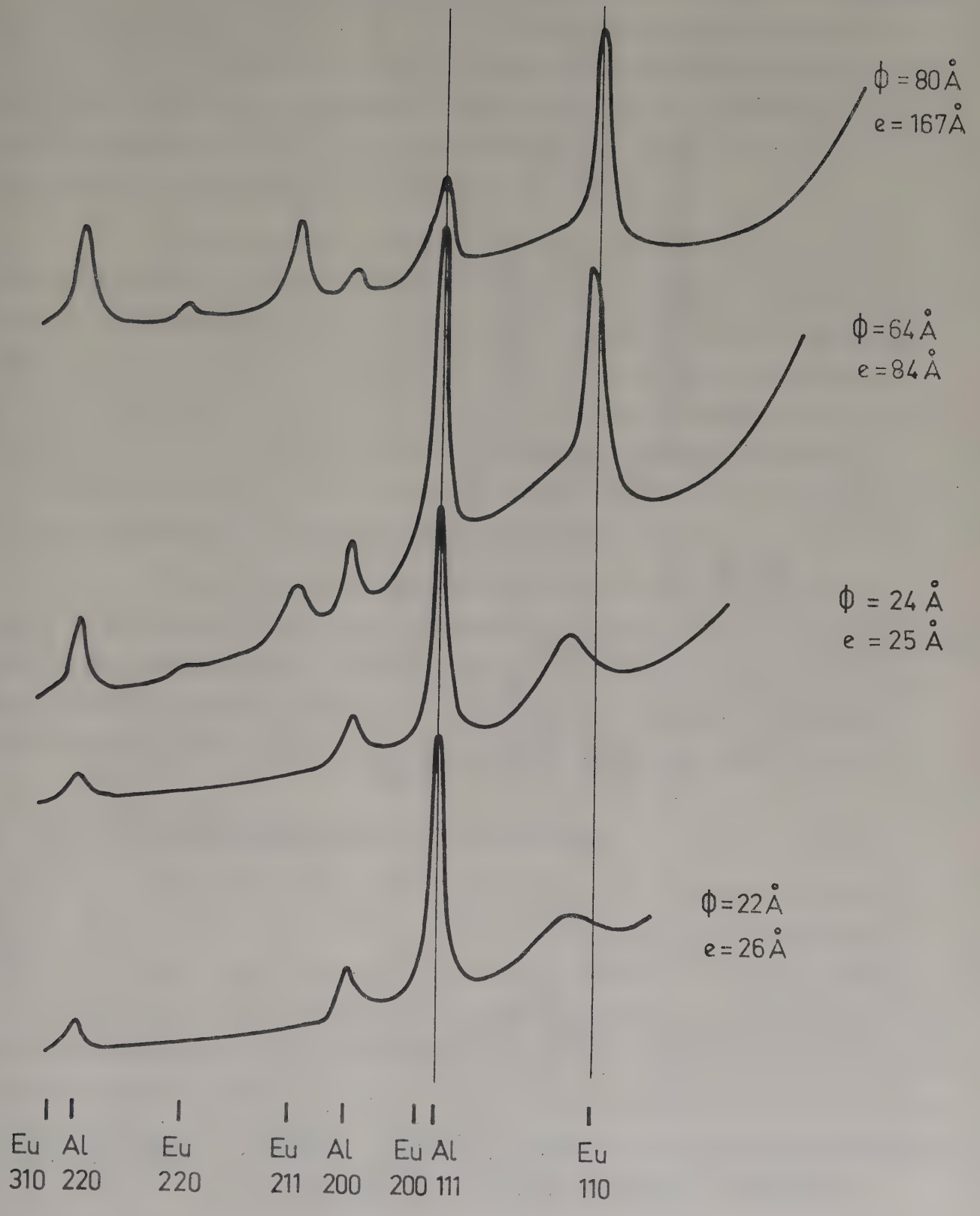

Figure -27. Diagrammes de diffraction électronique de l'europium (ϕ = taille des grains).

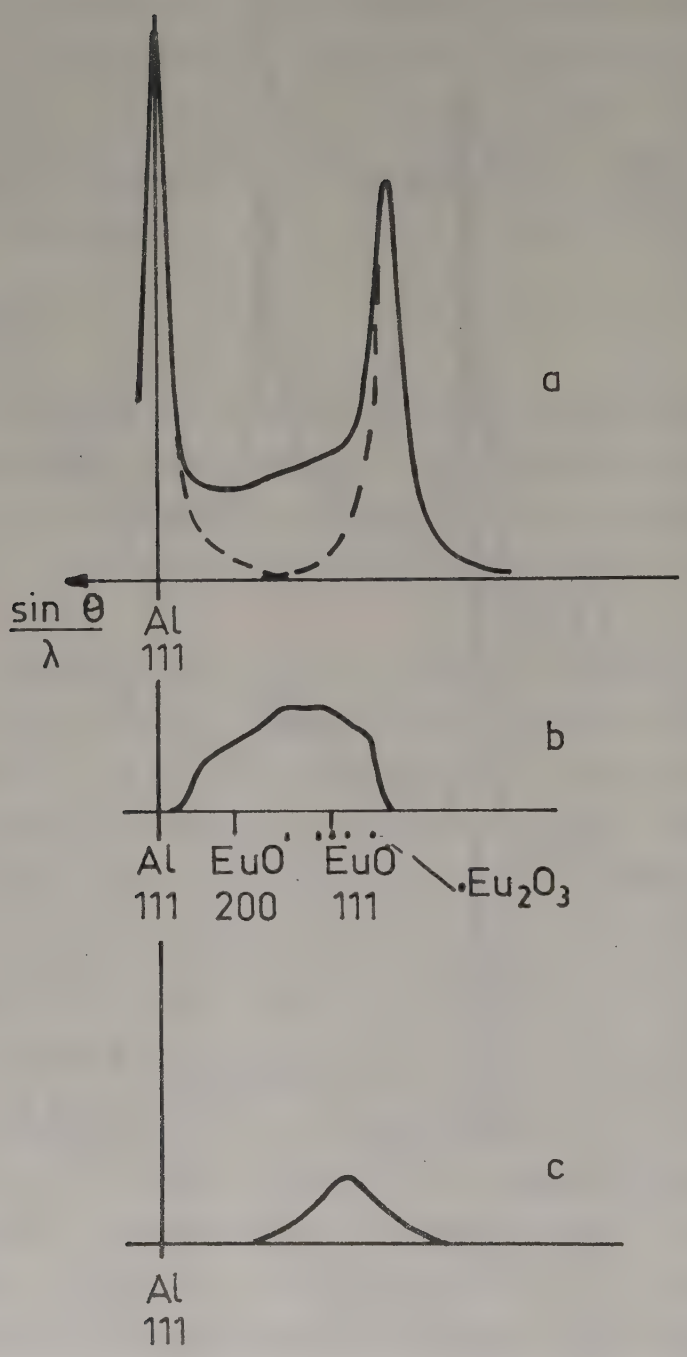

Figure - 28. a) Distribution d'intensité diffractée par une couche d'europium évaporé sur aluminium, contaminée par l'oxygène $\phi = 64$ Å.

b) Distribution d'intensité diffractée attribuée aux oxydes EuO et Eu_2O_3.

c) Distribution d'intensité diffractée par une couche mince d'europium exempte d'oxyde ($\phi = 22$ Å) après déduction du fond continu.

de $\frac{\sin\theta}{\lambda}$. Sur cette même figure, nous avons tracé la courbe c correspondant à un échantillon de métal pur (ϕ = 22 Å) ; la comparaison des courbes b et c met clairement en évidence la différence entre la distribution d'intensité, très complexe, attribuable à un mélange d'oxydes et celle, bien symétrique, du métal pur. L'échantillon ϕ = 76 Å présente lui aussi une certaine proportion d'oxydes, mais beaucoup plus faible que l'échantillon ϕ = 64 Å.

Dans le cas d'un mélange de cristallites de métal et du seul monoxyde, on peut aussi déterminer la distribution d'intensité diffractée par le métal. Le dépouillement du diagramme relatif à un tel échantillon est indiqué figure 29 . De la courbe a, enregistrée, ont été déduits successivement le fond continu (courbe b), puis l'aile de la raie (111) de l'aluminium (courbe c), enfin les raies (111) et (200) de EuO que nous avons supposées de forme Lorentzienne (courbe d). On obtient ainsi une distribution d'intensité tout à fait analogue à celle que l'on observe pour le métal pur.

L'ensemble des expériences permet de tracer la courbe de la figure 30 et met en évidence une décroissance de la distance interatomique quand la taille des grains diminue. On remarque que cette décroissance, nettement plus accentuée que pour les terres rares normales, est moins marquée que pour l'ytterbium. Nous discuterons ces résultats dans le prochain chapitre.

III - SPECTRES D'EMISSION M DE L'YTTERBIUM .

Nous présentons, sur la figure 31 , les spectres d'émission M_{IV} et M_V de l'ytterbium, réalisés à partir de couches minces métalliques possédant les deux morphologies mises en évidence par diffraction électronique, et à partir d'une couche d'oxyde trivalent Yb_2O_3 . L'énergie des électrons excitateurs est choisie de sorte qu'après traversée de la couche protectrice de titane, l'énergie incidente réelle du faisceau soit d'environ 600 eV supérieure à l'énergie d'excitation M_{IV} de l'ytterbium. L'épaisseur émissive est alors de l'ordre de 150 Å, c'est-à-dire un peu supérieure à la taille maximale des grains.

L'expérience faite à énergie d'excitation plus élevée permet de mettre en évidence le rôle éventuel, sur le spectre X, d'émissions satellites, c'est-à-dire d'émissions résultant de transitions dans des atomes multiplement

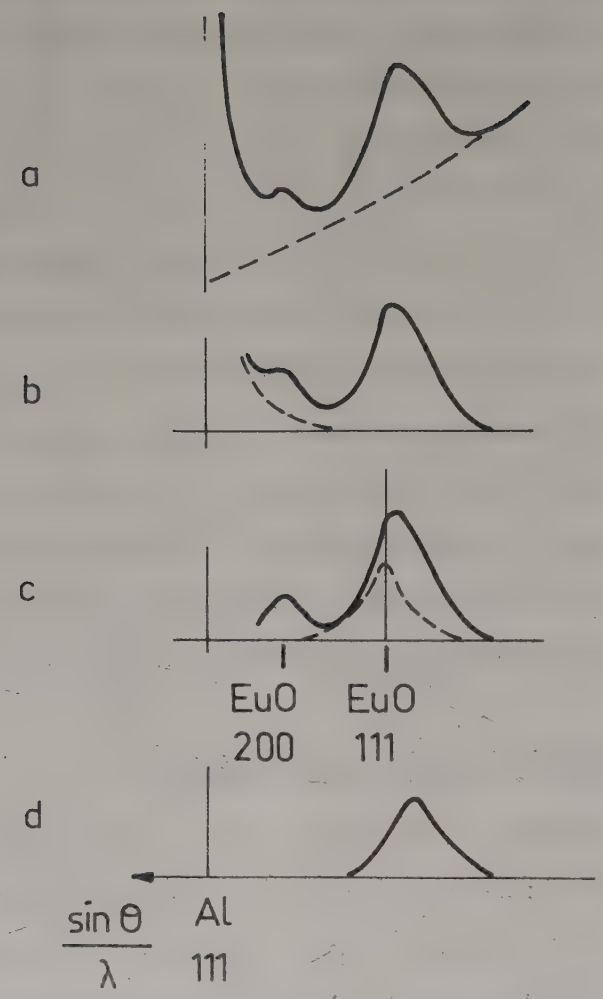

Figure -29. Dépouillement du diagramme de diffraction d'une couche mince d'europium évaporé sur aluminium et en partie contaminée par EuO. a) enregistrement densitométrique. b) fond continu déduit c) aluminium déduit. d) EuO déduit . ϕ = 33 Å.

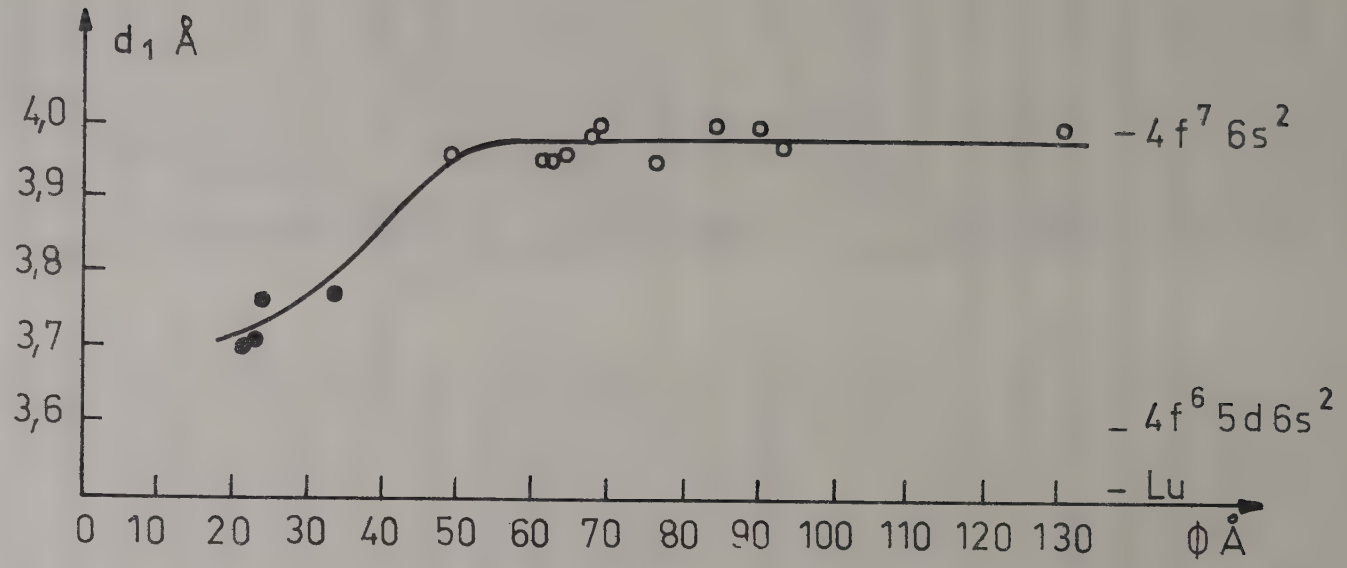

Figure-30. Distance interatomique d_1 de l'europium en fonction de la taille des grains ϕ.

o Al Yb Al

• Echantillons ne donnant qu'un seul anneau de diffraction.

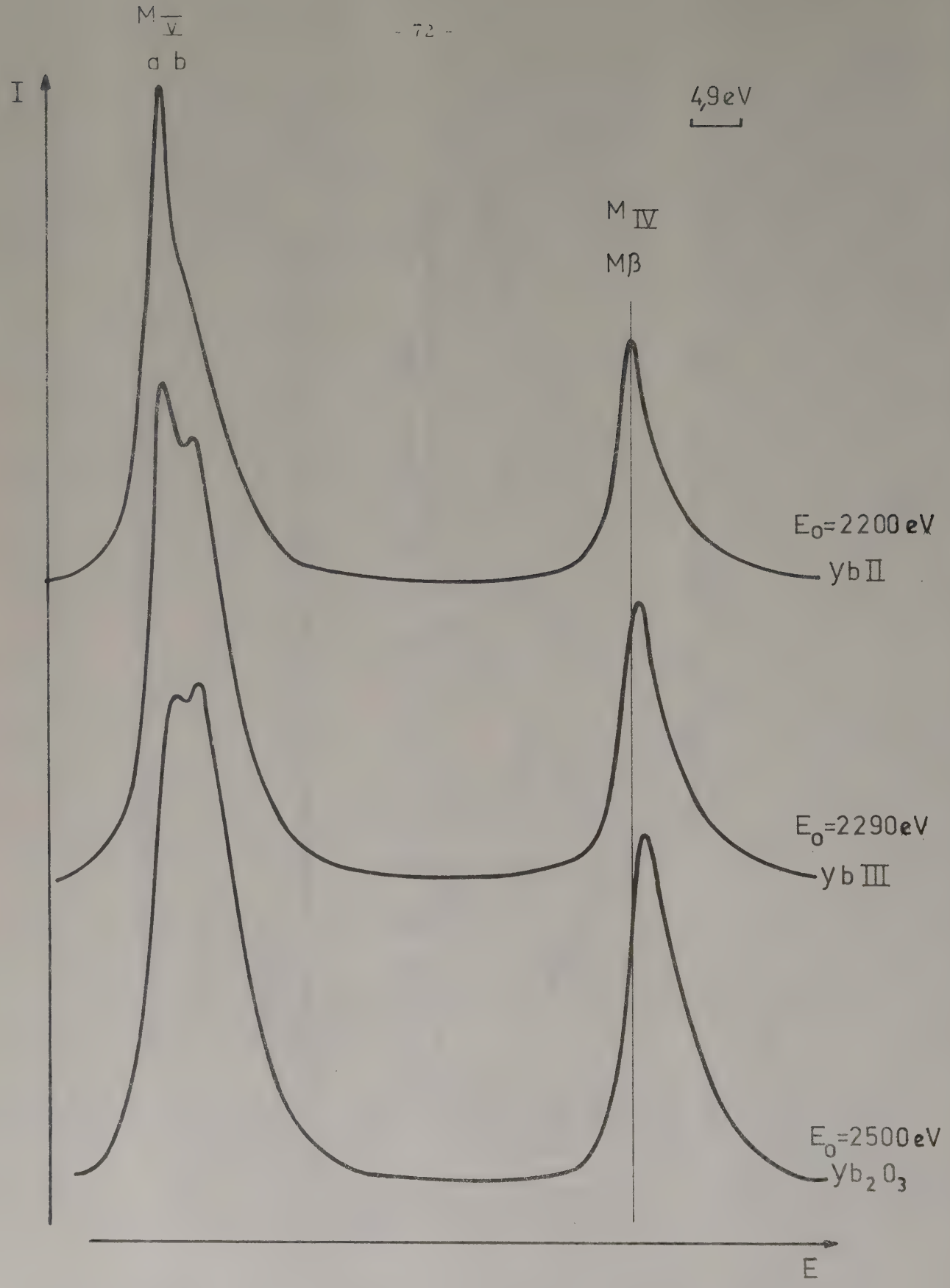

Figure-31. Spectres d'émission M de l'ytterbium . E_o est l'énergie moyenne du faisceau d'électrons excitateurs au niveau de la couche d'ytterbium après avoir traversé la couche protectrice de titane.

ionisés ; l'intensité relative de ces émissions augmente en effet avec l'énergie excitatrice.

Les émissions M_{IV} et M_V sont de forme sensiblement différente. L'interprétation de l'émission M_V se trouve compliquée du fait de la présence possible de raies de résonance "R" : ces raies, mises en évidence pour la première fois dans les spectres $M_{IV,V}$ des terres rares (8) sont des transitions d'émission inverses de transitions d'absorption très probables. Elles sont donc observables après l'excitation d'électrons 3d vers les états 4f et ont pour état initial la configuration $3d^9\,4f^{n+1}$. Dans le cas de l'ytterbium, ces raies ne se présenteront que dans les atomes trivalents de configuration $4f^{13}$; de plus, pour ceux-ci, la seule place disponible est en $4f_{7/2}$; de telles transitions ne seront donc observables que si elles mettent en jeu le niveau $3d_{5/2}$ (spectre M_V) (34).

L'émission Mβ correspond à la transition d'un électron 4f vers le niveau $3d_{3/2}$, initialement ionisé ; cette transition est plus ou moins perturbée par suite d'effet Auger entre la lacune 4f, présente en principe dans l'état final du processus d'émission, et les électrons de conductibilité. Lorsqu'on passe du métal divalent de configuration $4f^{14}\,(5d\,6s)^2$ à l'oxyde trivalent ($4f^{13}$) on observe un déplacement de la raie Mβ, de 1,4 eV vers les grandes énergies, qui traduit la différence des configurations.

Nous avons observé, pour des échantillons de distance interatomique voisine de 3,52 Å (type Yb III), un déplacement de Mβ vers les grandes énergies de 0,6 eV. La modification du spectre, lorsqu'on passe d'échantillons de type Yb II à des échantillons de type Yb III, est tout à fait conforme à ce que l'on peut attendre à la suite d'une diminution du nombre d'électrons f : le sens de ce déplacement est, en effet, le même que celui observé lorsqu'on passe du métal divalent à l'oxyde trivalent ; quant à la valeur absolue du déplacement, on doit s'attendre à ce qu'elle reste plus faible dans le métal "trivalent" de configuration $4f^{13}(5d6s)^3$ que dans l'oxyde dont la liaison est à caractère fortement ionique.

La différence de forme observée pour les émissions M_V (Cf. fig. 31) est tout à fait spectaculaire mais, dans ce cas, comme nous l'avons déjà souligné, le problème est compliqué par la présence des raies de résonance.

Le spectre présente deux structures notées a et b sur la figure ; leur intensité varie très fortement suivant le type d'échantillon.

Pour le métal divalent, la structure a apparaît prédominante. La distance en énergie entre a et Mβ est approximativement égale à la différence entre les énergies M_{IV} et M_V. Cela suggère que la structure a est l'émission Mα. Toutefois, une transition de type R doit lui être superposée ; en effet, une faible raie d'absorption a été observée, dans le spectre du métal (8), pratiquement en coïncidence avec la structure a ; cette raie traduit la présence d'un faible pourcentage d'atomes trivalents dans de tels échantillons, en accord avec les résultats d'autres auteurs (35). La structure b peut être interprétée comme la superposition de l'émission satellite de la raie R, que nous noterons S, très faible ici, et de la raie satellite de l'émission Mα ; un satellite de Mβ apparaît aussi nettement du côté des grandes énergies de cette raie. Remarquons que, pour ce type d'échantillon, le spectre M_V garde une forme analogue à celle de l'émission Mβ même à énergie d'excitation élevée (Cf. Figure 32).

Dans le cas de l'oxyde trivalent, l'intensité de M_V doit se retrouver presque exclusivement dans la raie R et son satellite S, par suite de la très forte probabilité d'excitation de l'état $3d^{10}\ 4f^{13}$. Le spectre a une forme nettement différente de celle de Yb II : il apparaît comme formé de deux raies assez nettement résolues. Le rapport d'intensité entre R et S n'est pas proportionnel au rapport des nombres d'atomes en jeu dans chaque processus d'émission par suite du phénomène de réabsorption. La raie R se trouve très fortement réabsorbée et apparaît plus faible que le satellite correspondant, pour l'énergie d'excitation utilisée. Si l'on abaisse cette dernière, on inverse les intensités relatives de R et de S comme cela a été mis en évidence par R. C. KARNATAK (8).

L'émission M_V relative à l'échantillon de type YbIII a été observée à une énergie d'excitation légèrement inférieure à celle de l'oxyde. Compte tenu de ce que nous venons de dire, on peut interpréter les deux structures a et b observées respectivement comme des émissions de type R et S. Ce spectre a bien la forme caractéristique de l'élément trivalent, en accord avec ce que laissait prévoir la valeur de la distance interatomique.

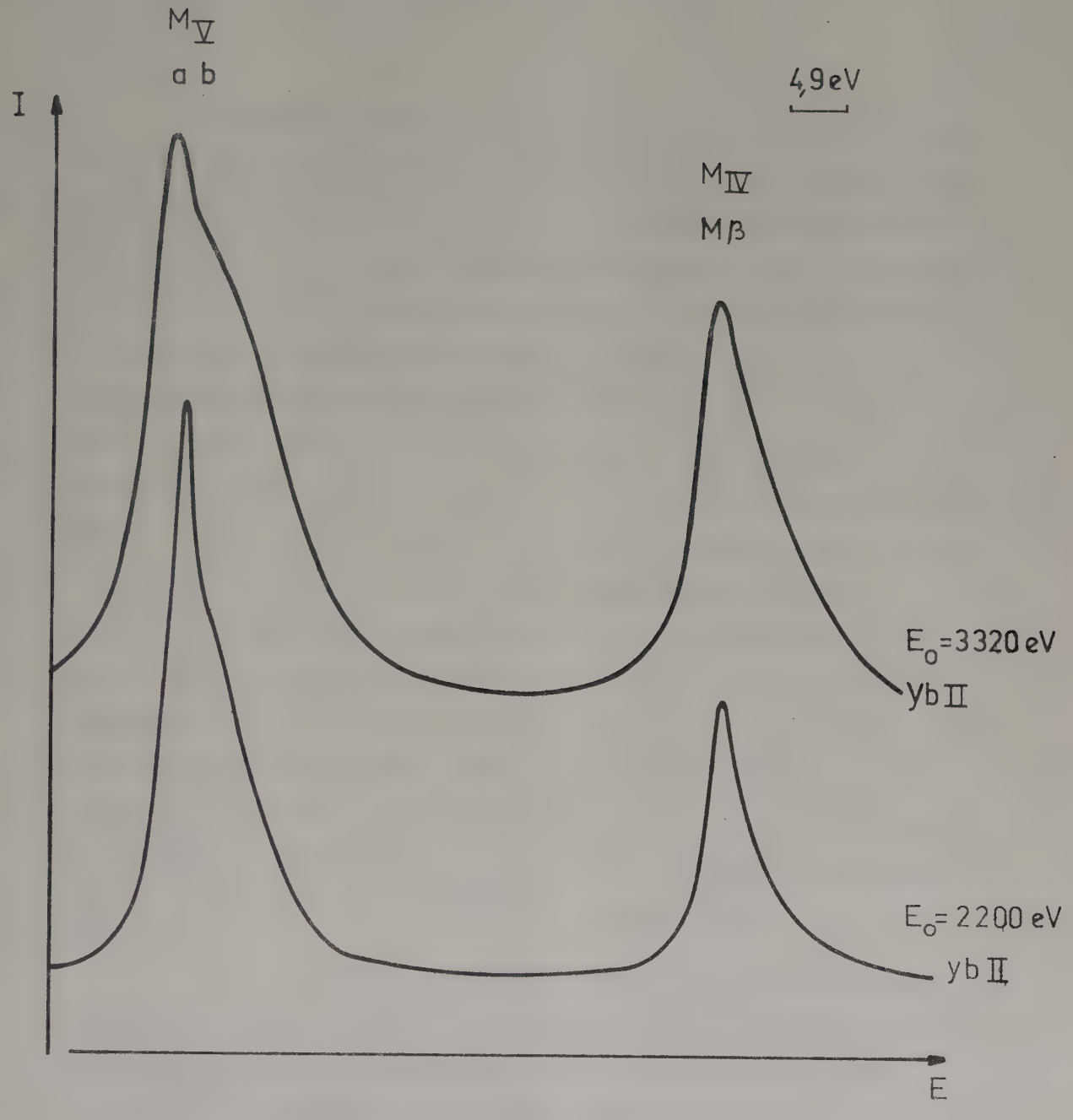

Figure -32. Spectres d'émission M de Yb II. L'intensité de la composante b de M_V croît avec l'énergie d'excitation.

CHAPITRE III

DISCUSSION DES RESULTATS

Parmi les éléments que nous avons étudiés, trois sont des terres rares normales (Gd, Tb, Dy), deux se différencient des autres éléments de la série par leurs structures électronique et cristalline (Eu, Yb). Cette différenciation apparaît dans la variation à travers la série de grandeurs telles que les constantes élastiques, le coefficient de dilatation thermique, le volume atomique, les températures de fusion et d'ébullition, l'énergie de cohésion, etc... Ainsi lorsqu'on porte la valeur de la distance interatomique d_1, à pression et température normales, en fonction du numéro atomique Z, on obtient, pour les terres rares trivalentes, la courbe A de la figure 33. Leur structure étant hexagonale, nous avons porté, ici, la distance interatomique calculée dans le plan perpendiculaire à l'axe c, qui est égale au paramètre a (19) (36) ; elle décroît linéairement de 3,72 Å à 3,51 Å. Quant aux distances interatomiques des deux éléments divalents (Eu et Yb) d'une part, du cérium α et de l'hafnium(Z = 92) (37) tétravalents d'autre part, elles se placent approximativement sur deux droites B et C parallèles à la droite A et situées de part et d'autre de cette dernière (38).

Nous avons mis en évidence, pour les cinq éléments étudiés, une diminution de la distance interatomique avec la taille des grains lorsque les échantillons sont protégés par un métal. Là aussi, le comportement des trois terres rares normales est très différent de celui des deux terres rares divalentes : la distance interatomique observée pour le gadolinium, le terbium et le dysprosium décroît régulièrement en fonction de la taille des grains, tandis que pour l'ytterbium, la décroissance est deux fois plus importante et présente une véritable discontinuité. Le cas de l'europium se rapproche de celui de l'ytterbium par l'importance de la contraction et l'existence d'une discontinuité.

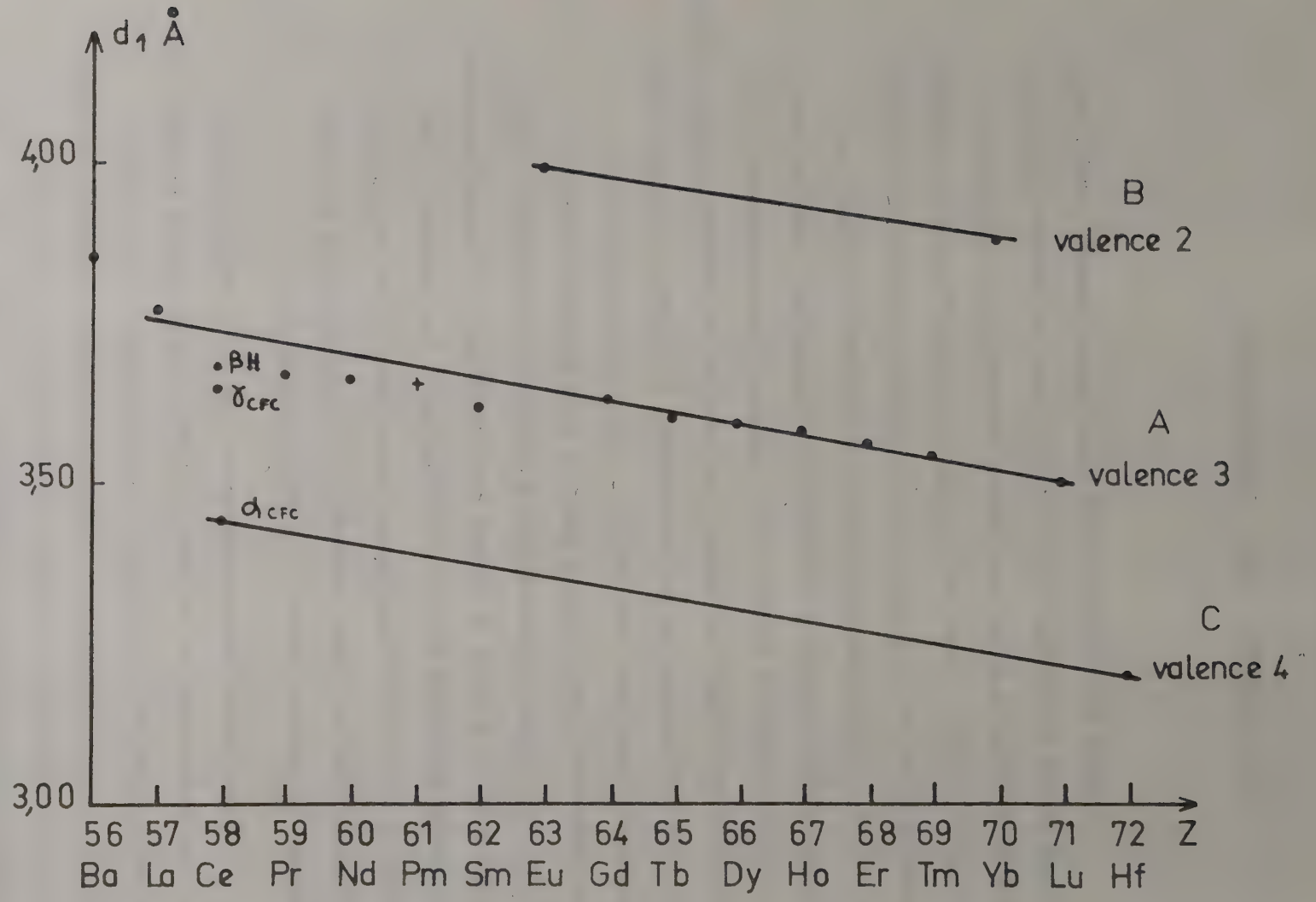

Figure 33. Distance interatomique des éléments des terres rares et de leurs voisins en fonction du numéro atomique Z à température ordinaire.

Dans le cas du gadolinium protégé par l'oxyde de silicium, nous avons, au contraire, observé une dilatation de la maille.

Avant de discuter nos résultats, nous remarquerons que, quelle que soit l'épaisseur des échantillons, nous n'avons décelé aucun changement de phase. Nous avons, en effet, observé, dans tous les cas, le ou les anneaux principaux correspondant aux structures observables pour le métal massif, dans les conditions normales de température et de pression. Ainsi, pour le terbium et le dysprosium, la forme du triplet (10.0) (00.2) (10.1) est tout à fait analogue à la forme prévue par le calcul (14). Il en serait probablement de même pour le gadolinium si, par suite de la texture des échantillons, l'anneau (10.0) ne se trouvait renforcé. Dans le cas de l'europium, l'anneau (110), qui ne possède pas de voisin proche, reste bien symétrique, même lorsqu'il est très élargi. Enfin, le diagramme de l'ytterbium révèle, au voisinage de (111) une structure attribuable à (200).

Différents phénomènes peuvent, à priori, être évoqués pour expliquer les variations de distance interatomique observées :

- les effets de surface qui interviennent à la limite des grains de l'échantillon.

- une modification de la distribution électronique due à une quantification des niveaux de conductibilité dans des grains de très petites dimensions.

Examinons les effets de surface : ils peuvent être de différentes natures.

On peut envisager tout d'abord des interactions entre les atomes de la couche mince étudiée et ceux appartenant au dépôt protecteur. Ces interactions seront, en principe, différentes selon les caractéristiques de ce dépôt. Nous avons le plus souvent utilisé des couches protectrices métalliques : aluminium, or, cuivre ou titane. Rappelons que l'aluminium et l'or ont à peu près la même distance interatomique, $d_1 = 2,86$ Å et $2,88$ Å respectivement ; celle du cuivre est nettement plus petite, $d_1 = 2,55$ Å ; par contre

celle du titane est légèrement plus grande dans le plan perpendiculaire à l'axe c, d_1 = 2,95 Å. Nous avons vu que, pour le gadolinium et pour l'ytterbium, les résultats ne sont pas modifiés lorsqu'on change de métal protecteur. Dans le cas du gadolinium protégé par l'oxyde de silicium, les anomalies observées peuvent être interprétées soit par l'insertion d'oxygène dans la maille, soit par des phénomènes plus complexes. Nous reviendrons sur ce point.

Dans un solide de dimensions finies, il s'ajoute à la structure de bandes calculée pour un réseau infini, des états électroniques de surface dont le rôle n'est important que si le solide possède une bande interdite. La présence de ces états crée une charge de surface. Dans nos échantillons protégés par deux couches métalliques ces charges se trouvent neutralisées. Des états liés de surface ne pourraient donc intervenir que lorsque ces couches protectrices sont isolantes.

Lorsqu'un échantillon est formé de très petits cristaux, un nombre relativement grand d'atomes se trouvent à la surface et, de ce fait, possèdent un nombre de premiers voisins différent de celui des atomes du cristal infini. Cela introduit des forces superficielles et il y a donc lieu de tenir compte d'un terme de surface qui s'ajoute au potentiel du réseau, et peut modifier les distances interatomiques. Aucun calcul ne permet actuellement de prédire la valeur exacte de cet effet, ni son signe, qui conditionne l'apparition d'une compression ou d'une dilatation (39). Toutefois, la variation observée pour d_1 en fonction de $1/\Phi$ nous a amenée à utiliser un modèle de goutte liquide afin d'estimer l'ordre de grandeur de la tension superficielle ; ce modèle reste extrêmement grossier puisque nos expériences concernent des cristallites rigides, mais semble expliquer nos résultats pour les terres rares normales, comme nous le verrons dans le paragraphe I.

Considérons maintenant les effet de volume. Dans des grains de métal de très petites dimensions, on peut envisager une modification des propriétés électroniques par suite d'une quantification des niveaux d'énergie associés aux électrons de conductibilité.

Lorsque le nombre d'atomes présents dans un grain est suffisamment petit, la distance entre ces niveaux peut en effet devenir de l'ordre de l'énergie thermique kT ou de l'énergie magnétique $\mu_B H$ (5), (6). Ainsi des anomalies, récemment mises en évidence pour des grains d'aluminium (40) et de cuivre (41) de l'ordre de 100 Å, lors d'expériences de résonance magnétique nucléaire et de mesures de susceptibilité magnétique à une température de quelques degrés K, ont été interprétées par un tel effet. Nous verrons que, pour nos échantillons les plus minces , à la température ordinaire, une modification de la distribution des électrons de conductibilité pourrait être envisagée si l'élargissement de chaque niveau quantifié restait faible.

Dans un très petit volume de matière, les électrons de conductibilité ne peuvent effectuer que des déplacements de faible amplitude ce qui entraîne une quantification de leur mouvement. L'influence de cette quantification sur certaines propriétés électroniques n'a été étudiée jusqu'à présent que dans le cas de films minces semi-conducteurs, en utilisant l'approximation du gaz électronique de Fermi. Pour un cristal infini,

$$|\Delta k| \ll k_o = (3\pi^2 N_e)^{\frac{1}{3}},$$

où $|\Delta k|$ est l'incertitude sur le nombre de propagation $k (= \frac{2\pi}{\lambda})$ et k_o le nombre de propagation à la surface de Fermi du gaz électronique à 0°K. Lorsque l'épaisseur a du cristal devient très petite, la condition ci-dessus n'est plus satisfaite ; d'après V. BEZAC(42), il peut apparaître des effets liés à l'épaisseur de l'échantillon lorsque $|\Delta k|$ est de l'ordre de k_o, soit pour une épaisseur critique a_c telle que

$$a_c \sim \left(\frac{\pi}{3 N_e}\right)^{\frac{1}{3}}.$$

Nous transposerons ce calcul au cas de couches minces de terres rares formées de grains isolés afin de rechercher qu'elles modifications de distribution électronique peuvent en découler dans ce cas. La morphologie des échantillons peut jouer un rôle important,

en particulier en ce qui concerne le passage d'une couche continue à une couche formée de grains isolés. Ce point doit aussi être pris en compte dans la discussion. Au cours de celle-ci, nous essayerons donc de proposer une interprétation pour l'ensemble de nos résultats en faisant intervenir successivement les effets de pression superficielle, de morphologie et de volume.

I - EFFET DE PRESSION SUPERFICIELLE

Nous considérerons uniquement dans ce paragraphe les échantillons protégés par des couches métalliques. Nous discuterons tout d'abord les résultats concernant les terres rares normales, puis ceux se rapportant aux terres rares divalentes.

I-1. Gadolinium, terbium et dysprosium.

Nous avons porté sur les figures 34, 35 et 36 les distances interatomiques d_1 en fonction de l'inverse de la taille des grains pour Gd, Tb et Dy. La variation obtenue est approximativement linéaire. Or, on sait que la tension superficielle f, pour une goutte liquide de diamètre ϕ , est liée à la variation de la distance d entre les atomes et au coefficient de compressibilité K par la relation :

$$f = - \frac{3}{4} \frac{\Delta d}{d} \frac{\phi}{K}.$$

Bien que nos résultats concernent des cristaux et que ce modèle ne leur soit donc, en principe, pas applicable, nous relierons la diminution de la distance interatomique observée à la présence, dans le bilan d'énergie, d'un terme de tension superficielle f, analogue au précédent.

La relation :

$$d_1 = - \frac{4}{3} f \, d_o \, K \frac{1}{\phi} + d_o$$

où d_o est la distance interatomique à l'état massif dans le plan perpendiculaire à l'axe c, représente alors l'équation de la droite $d_1 = f \left(\frac{1}{\phi}\right)$, si l'on considère, en première approximation, le

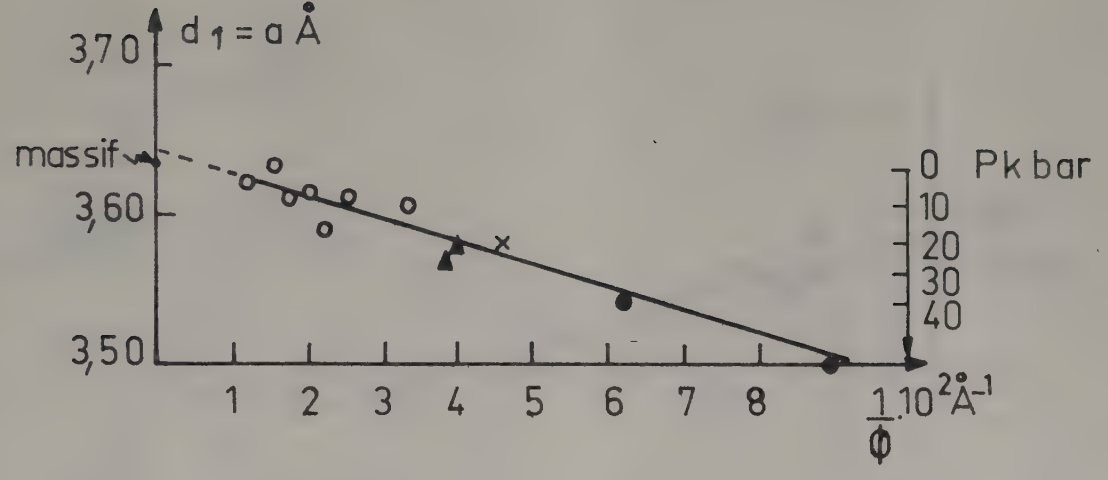

Figure 34. Variation de la distance interatomique d_1 du gadolinium en fonction de l'inverse de la taille des grains.

o Al Gd Al ; Δ Cu Gd Cu ; x Au Gd Au.

• ▲ x : points obtenus à partir de diagrammes de diffraction ne comportant qu'un anneau (triplet).

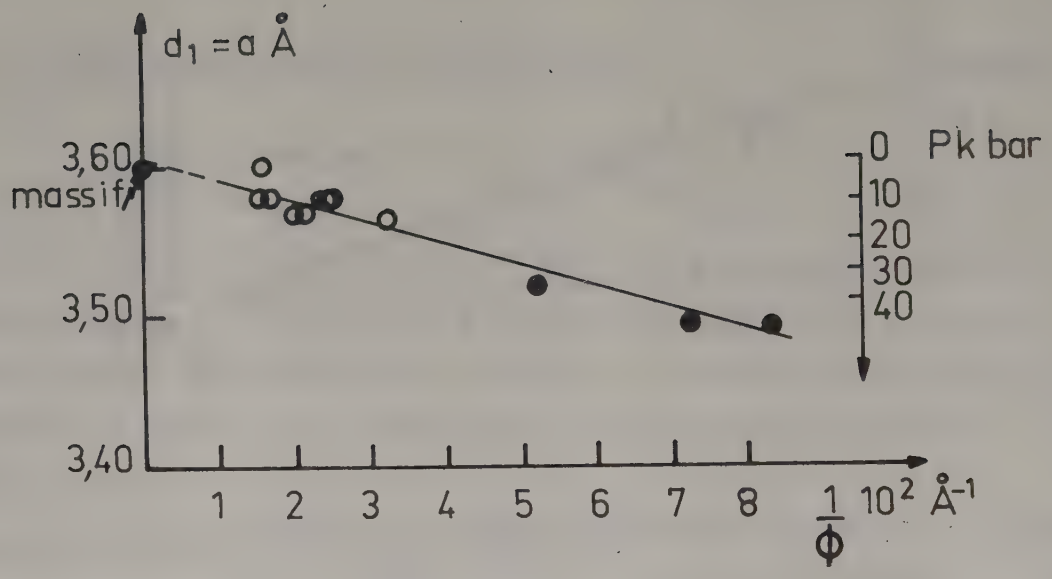

Figure 35. Variation de la distance interatomique d_1 du terbium en fonction de l'inverse de la taille des grains.

o Al Tb Al

• Points obtenus à partir de diagrammes ne comportant qu'un seul anneau (triplet).

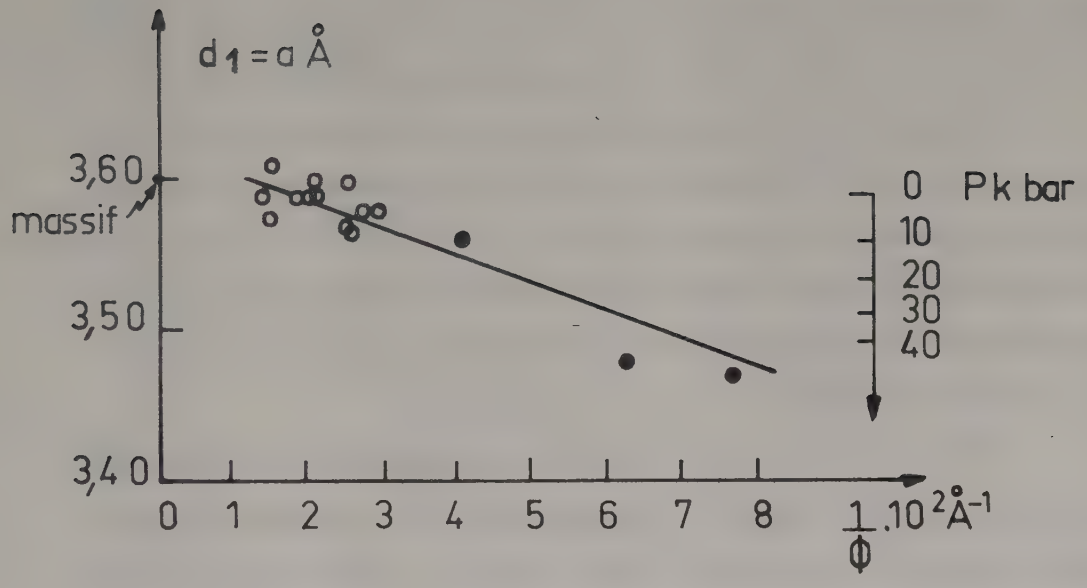

Figure 36. Variation de la distance interatomique d_1 du dysprosium en fonction de l'inverse de la taille des grains.

o Al Dy Al

• : points obtenus à partir de diagrammes de diffraction ne comportant qu'un seul anneau (triplet).

coefficient K comme une constante. Les valeurs de K ont été calculées à l'aide des données rassemblées par K.A. GSCHNEIDER (43).

$K = 2,01 \cdot 10^{-12}$ cm^2/dyne pour Gd,
$K = 2,04 \cdot 10^{-12}$ cm^2/dyne pour Tb,
$K = 2,06 \cdot 10^{-12}$ cm^2/dyne pour Dy.

Nous obtenons une valeur de f de l'ordre de 1450 dynes/cm pour les trois éléments.

I-2. Ytterbium et europium

En portant, comme précédemment, la distance interatomique d_1 en fonction de l'inverse de la taille des grains, on obtient respectivement pour Yb et Eu les diagrammes des figures 37 et 38 .

Considérons tout d'abord le cas de l'ytterbium. Son comportement est très différent de celui des terres rares normales. Il apparaît, en effet, au voisinage de $1/\phi = 3.10^{-2}$ Å^{-1}, une variation très brutale de d_1. Mais, comme précédemment, les points expérimentaux se placent approximativement sur des droites de pente négative, de part et d'autre de cette discontinuité.

Les valeurs les plus élevées sont voisines de la distance interatomique de l'ytterbium divalent, de structure cubique à faces centrées ; les plus faibles tendent vers 3,52 Å, valeur proche de la distance interatomique que l'on doit attendre pour l'ytterbium trivalent, c'est-à-dire pour une terre rare normale. En accord avec les résultats obtenus par spectroscopie X respectivement pour les échantillons de type Yb II et Yb III, nous pouvons conclure que la discontinuité correspond à une modification de la valence, donc aussi de la distribution électronique de l'ytterbium.

Compte tenu du coefficient de compressibilité élevé de l'ytterbium (43), $K = 5,08.10^{-12}$ cm^2/dyne et de la diminution très faible de la distance interatomique dans la première partie du diagramme, la valeur de la tension superficielle f_{II} est de l'ordre de 380 dynes/cm. Cette valeur est très inférieure à celle que nous avons obtenue pour les trois terres rares trivalentes.

Un calcul analogue peut être effectué pour la seconde

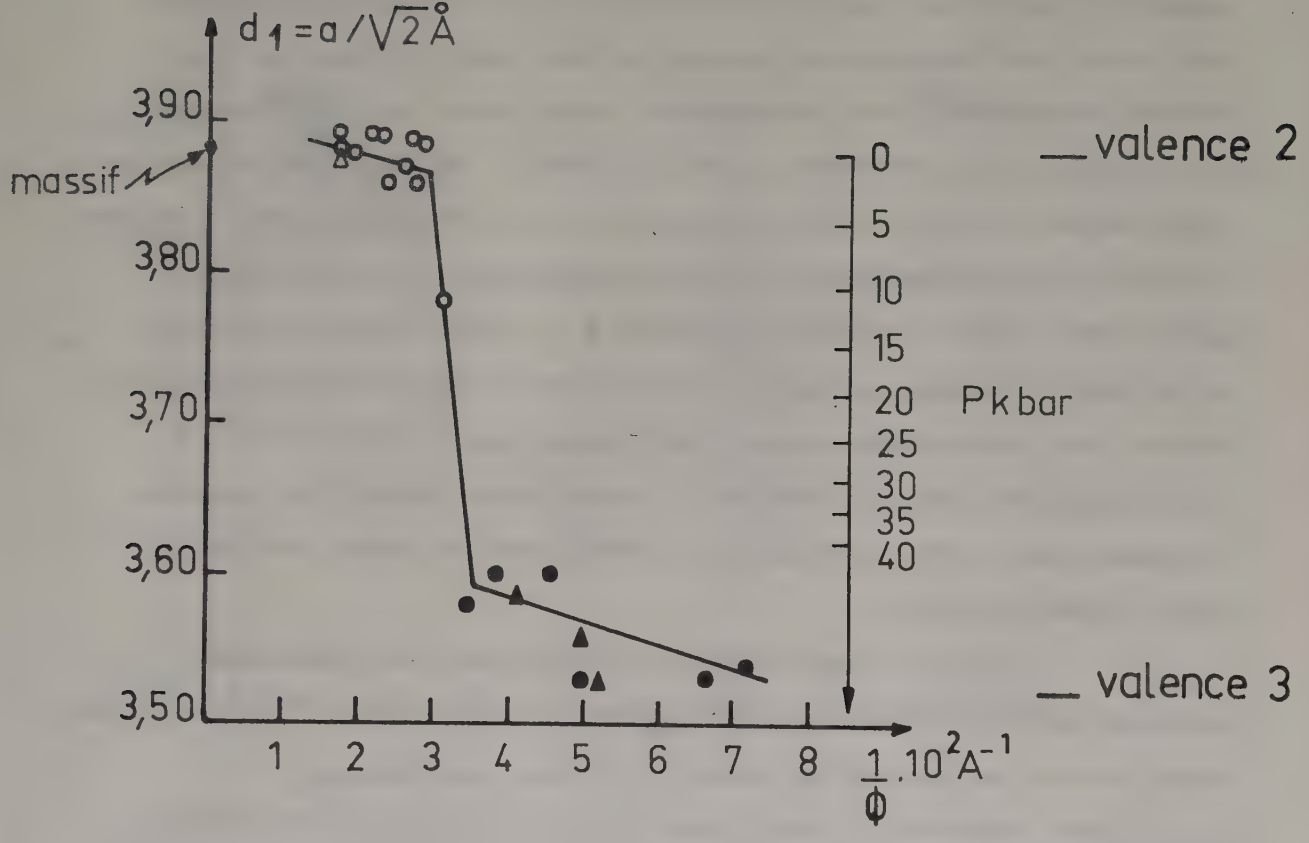

Figure 37. Variation de la distance interatomique d_1 de l'ytterbium en fonction de l'inverse de la taille des grains.

o Al Yb Al

Δ Ti Yb Ti

• ▲ Points obtenus à partir de diagrammes de diffraction ne comportant qu'un seul anneau (triplet).

partie du diagramme, en utilisant pour coefficient de compressibilité de l'ytterbium trivalent la valeur obtenue par interpolation linéaire entre le thulium et le lutécium, c'est-à-dire :

$$K = 1,96.10^{-12}\ cm^2/dyne.$$

On obtient alors $f_{III} = 1640$ dynes/cm.

La forme générale du diagramme observé pour l'europium est tout à fait analogue à celle obtenue pour l'ytterbium. Il apparaît, de même, une discontinuité de part et d'autre de laquelle les points expérimentaux se placent suivant deux droites. La plus élevée correspond à des échantillons cristallisés, de structure cubique centrée et de paramètre voisin de celui du métal massif de valence deux. Quant à l'autre, elle correspond à des échantillons pour lesquels la distance interatomique est nettement inférieure à celle du métal massif mais reste toutefois supérieure à la valeur attendue pour une terre rare trivalente normale ; comme dans le cas de l'ytterbium, il semble que cette valeur puisse être atteinte pour $1/\phi \sim 8.10^{-2}\ \mathring{A}^{-1}$. Des échantillons ayant une taille de grains aussi petite n'ont malheureusement pas pu être obtenus pour l'europium en raison des difficultés expérimentales.

La tension superficielle calculée pour les échantillons divalents serait de l'ordre de 1050 dynes/cm ($K = 6,22.\ 10^{-12} cm^2/dyne$). Nous n'avons pas calculé la valeur qui correspondrait aux échantillons "trivalents" car il est difficile ici d'évaluer la compressibilité par suite des anomalies de structure que présente le samarium, élément qui précède l'europium dans la série.

I-3. Discussion

La tension superficielle est due aux forces d'attraction que subissent les atomes présents à la surface, par suite des interactions avec les autres atomes du milieu. On peut donc en principe la relier aux températures de transformation d'état.

Nous avons porté figure 39 la variation de la température de fusion à travers la série des terres rares, (43), et

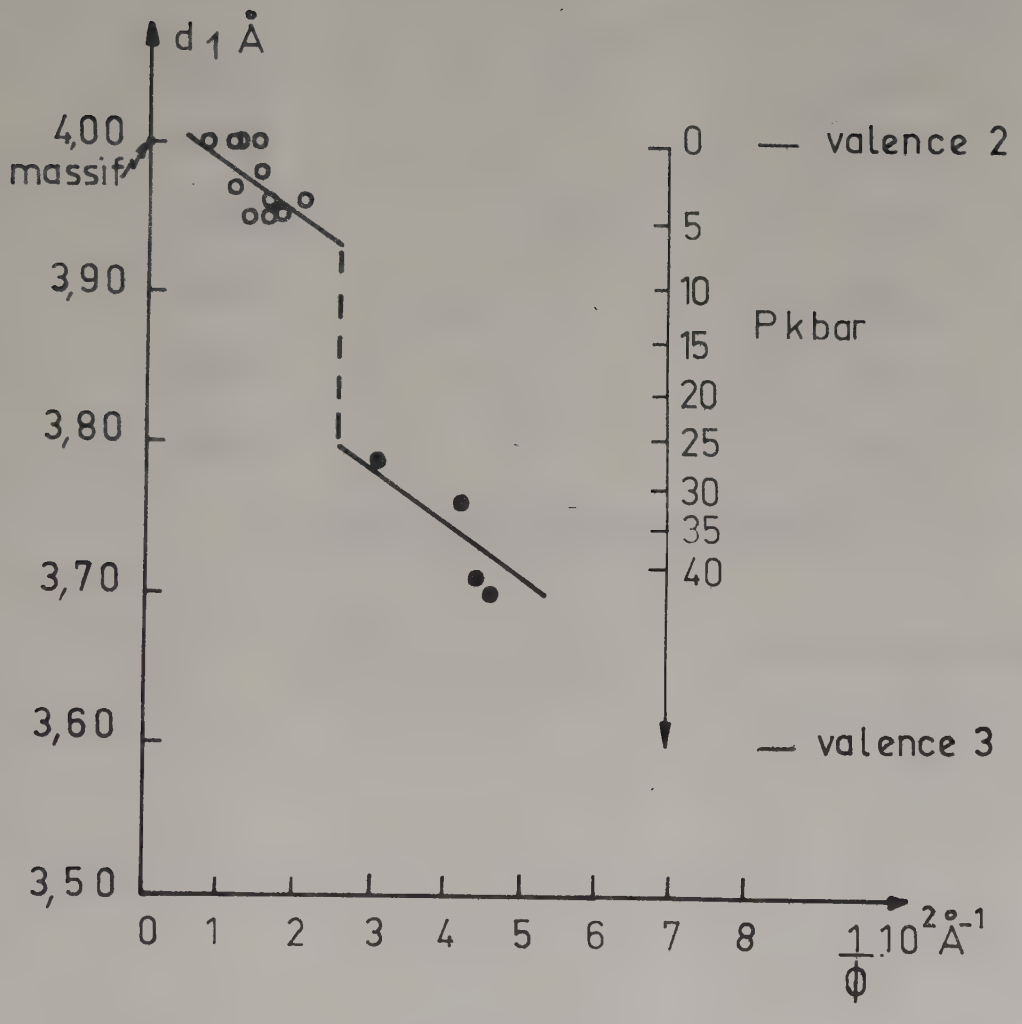

Figure 38. Variation de la distance interatomique d_1 de l'europium en fonction de l'inverse de la taille des grains.

o Al Eu Al

• Points obtenus à partir de diagrammes de diffraction ne comportant qu'un seul anneau (triplet).

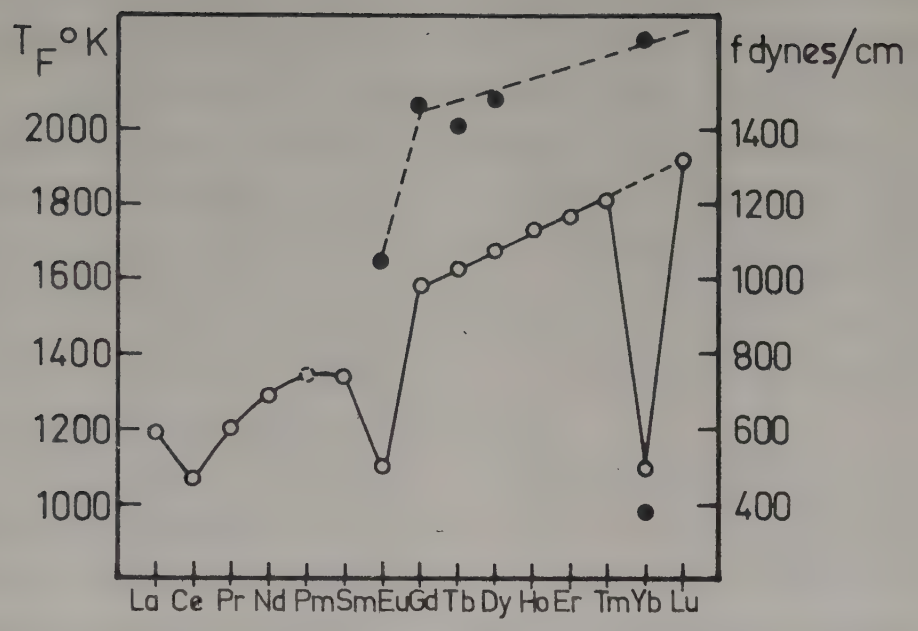

Figure 39. Température de fusion et"tension superficielle" des terres rares.

comparativement, les valeurs que nous avons obtenues pour f. On voit que ces deux grandeurs varient de façon analogue : elles présentent, en particulier, des minimums prononcés pour Eu et Yb. Nous remarquons de plus que la valeur de f, que nous avons déterminée pour l'ytterbium "trivalent" , s'ajuste bien aux valeurs correspondant aux trois terres rares trivalentes. Ces résultats confirment le changement de valence suggéré pour interpréter nos observations sur l'ytterbium et justifient la décroissance linéaire observée pour d_1 en fonction de $\frac{1}{\phi}$.

Signalons qu'une diminution de maille cristalline en fonction de la taille des grains a déjà été mentionnée par divers auteurs ; en particulier F.W.C. BOSWELL (44) a observé une contraction d'environ 2°/₀ pour des particules d'or de 20 Å et H. J. WASSERMAN et coll. (45) indiquent une contraction d'environ 3°/₀ pour des particules d'argent de 24 Å. Ces contractions sont du même ordre de grandeur que celles que nous avons observées pour les terres rares normales.

Nous pouvons donc conclure que nos résultats pour les trois terres rares trivalentes, et pour les terres rares divalentes, de part et d'autre de la discontinuité, peuvent s'interpréter à l'aide du modèle qualitatif de goutte liquide. L'emploi de ce modèle peut se justifier en partie par le fait qu'au moment de leur coalescence, les germes cristallins, obtenus par évaporation thermique, ont un comportement semblable à celui d'un liquide (46) ; mais il serait évidemment souhaitable de pouvoir disposer d'un modèle plus élaboré, adapté au cas des couches minces solides polycristallines.

Il reste à discuter la présence de la discontinuité qui apparaît, pour Yb et Eu, dans la variation de d_1 avec ϕ^{-1}.

Lorsqu'on applique une pression sur un métal de terre rare, on doit s'attendre à ce que la distance entre les distributions 4 f occupées et le niveau de Fermi diminue (47). Or pour les deux terres divalentes, Yb et Eu, ces distributions sont situées respectivement à 1,5 et 2 eV de E_F, alors que cette distance est au moins égale à 4 eV pour Gd et Dy (8). De plus l'ytterbium et l'europium métalliques n'ont pas un nombre entier d'électrons 4f ; leurs oxydes stables sont trivalents ; cela suggère une certaine instabilité de leur configuration électronique. On pourrait donc penser que l'introduction d'un terme

d'énergie superficielle est susceptible de provoquer une modification du nombre d'électrons 4f dans le cas des terres rares divalentes, et seulement dans ce cas.

Il faut ici souligner que certaines expériences portant sur les propriétés de transport et la structure cristalline de l'ytterbium massif(48) à (51) , laissent bien effectivement attendre une augmentation de la valence avec la pression.

Nous présentons figure 40 le diagramme de phase de l'ytterbium. Notons que la variation de la distance interatomique du métal massif ne montre aucune discontinuité entre 0 et 40 kbar (43) (cf. figure 41). La phase cubique centrée est légèrement plus dense que ne l'est la phase cubique à faces centrées immédiatement avant la transition. La variation de volume macroscopique est de l'ordre de 3 °/o (3). A température ordinaire et sous 40 kbar d_1 (C.C.) est égale à 3,50 Å ; c'est la valeur caractéristique d'une terre rare normale. Grâce au modèle d'état lié virtuel, B. COQBLIN et A. BLANDIN (38)(52) ont pu expliquer théoriquement la variation de volume atomique de l'ytterbium et suggérer, en accord avec d'autres auteurs (48)(49)(53) que, dans sa phase cubique centrée, celui-ci a trois électrons de conductibilité à température ordinaire. Par contre, Mc WHAN et coll. (54), à la suite de mesures de résistivité à basse température, jusqu'à 2° K, estiment qu'il n'existe pas de preuve expérimentale de la présence d'états 4f inoccupés dans l'ytterbium cubique centré .

D'après le diagramme de phase, (cf. figure 40) il se présente, de plus, vers 1 kbar, à la température ordinaire, une transformation hex.→CFC (55)(25)(56)(57). E. BUCHER et coll. (35) et F. X. KAYSER (26) associent à ce changement de phase une modification de valence pour 0,8 à 0,9 °/o des atomes. Dans la phase hexagonale diamagnétique la configuration serait $4f^{14}$ alors que quelques atomes auraient la configuration $4f^{13}$ dans l'ytterbium cubique à faces centrées paramagnétique. C'est cette dernière phase qui est obtenue à température ordinaire dans nos conditions habituelles d'expérience, et la présence d'états 4f inoccupés

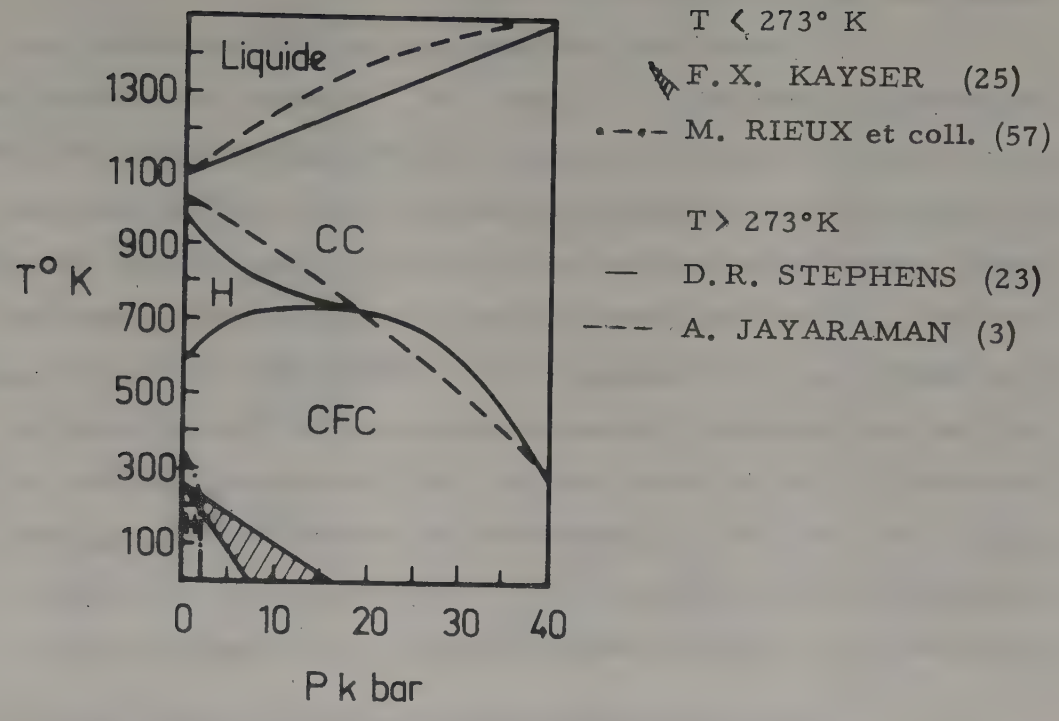

Figure 40. Diagramme de phases de l'ytterbium

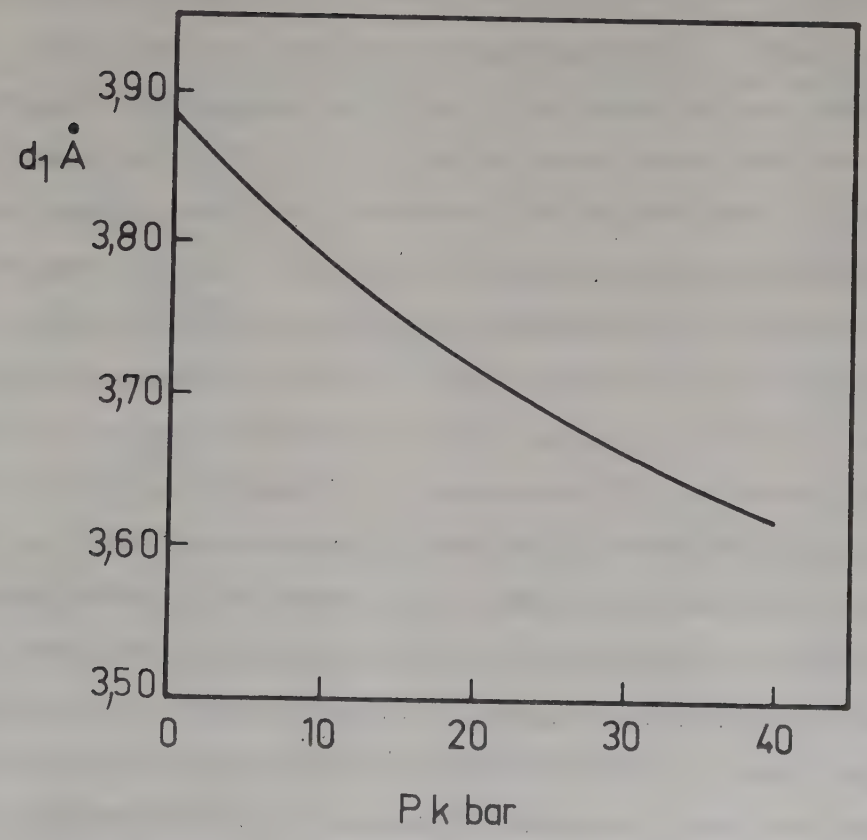

Figure 41. Distance interatomique de l'ytterbium entre 0 et 40 kbar. (43)

dans l'ytterbium cubique à faces centrées a été confirmée dans notre laboratoire par spectroscopie X (8).

Considérons maintenant le cas de l'europium. Le diagramme de phases(3) (cf. figure 40) montre que le métal massif garde toujours la structure cubique centrée. Le coefficient de dilatation thermique de l'europium est, comme celui de l'ytterbium, plus grand que celui des autres terres rares, à cause de leur caractère divalent ; il décroît rapidement lorsque la température augmente. Pour interpréter cette anomalie F.H. SPEDDING et coll. (4) suggèrent que l'un des électrons 4f passe progressivement dans la bande de conductibilité, ce qui rend compte de la "diminution" relative de la maille. Par ailleurs B. COQBLIN et A. BLANDIN(38) s'appuyant sur la variation du volume atomique avec la pression ($_{58}$) (cf. figure 43) suggèrent que l'europium devient trivalent à très haute pression.

Revenons maintenant à nos courbes expérimentales de d_1 en fonction de Φ^{-1}. Nous avons évalué les pressions susceptibles de rendre compte de la variation de distance interatomique pour les cinq métaux étudiés. Ces pressions sont portées sur les figures 34 à 38 . Elles ont été calculées à partir des données de compressibilité relatives aux métaux massifs (43) (58) . Pour expliquer la variation de d_1 en fonction de Φ^{-1} observée pour Yb en faisant intervenir uniquement des phénomènes de pression, il faudrait admettre que celle-ci puisse varier brutalement de quelques kbar à plus de 40 kbar lorsque Φ est de l'ordre de 30 Å. Pour l'europium, la pression passerait de 5 à 25 kbar environ. Cela ne pourrait s'expliquer que par un changement brutal de la morphologie des échantillons. Nous verrons dans le prochain paragraphe qu'une modification assez brutale de celle-ci se produit très probablement dans ce domaine de tailles des grains. Cependant le même comportement se retrouverait pour tous nos échantillons qu'ils soient divalents ou non. Si la modification de morphologie s'accompagne d'une variation discontinue de la tension superficielle, cette variation doit donc rester faible puisque d_1 est une fonction linéaire de Φ^{-1} pour les trois terres rares normales étudiées.

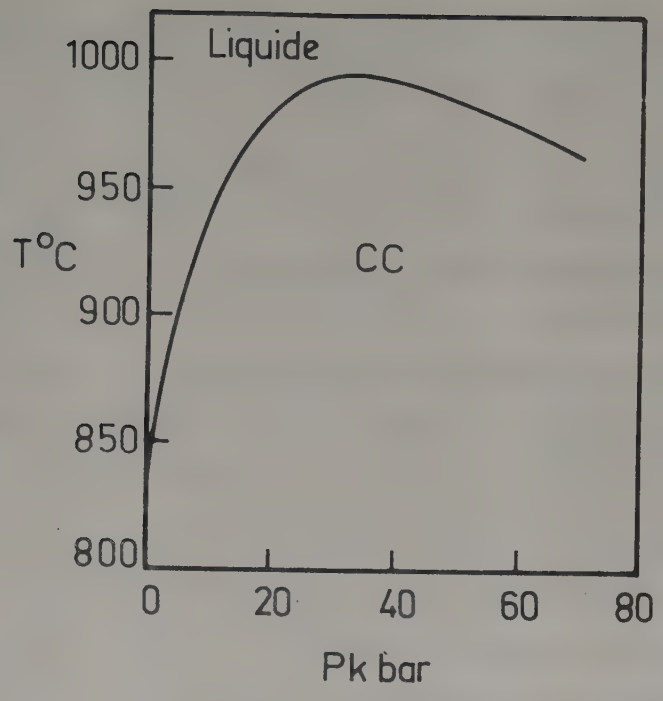

Figure 42. Diagramme de phases de l'europium. (3)

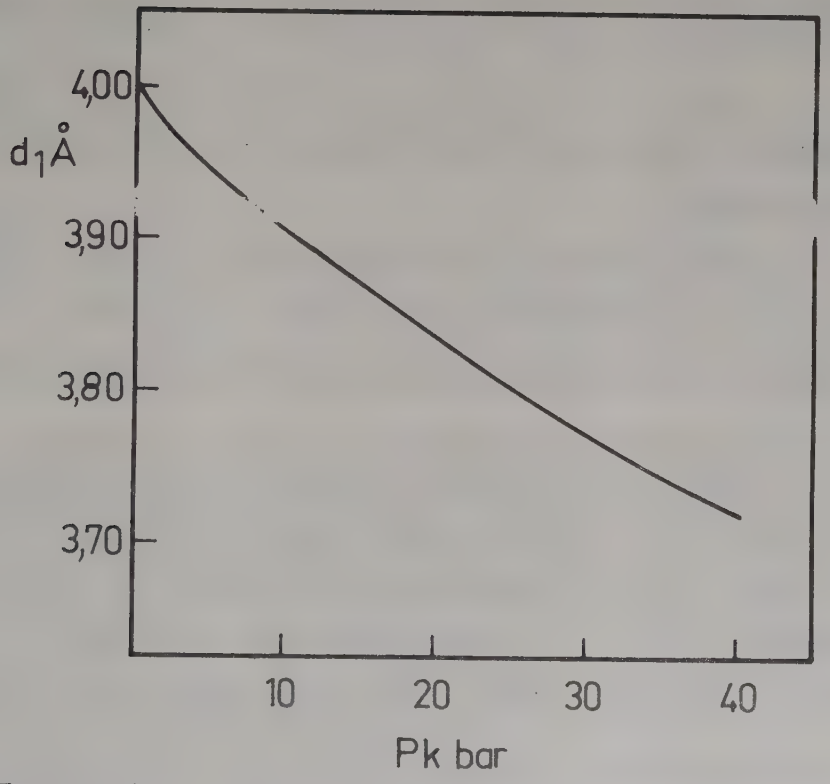

Figure 43. Distance interatomique de l'europium entre 0 et 40 kbar. (58)

Un effet de pression superficielle est, en principe, susceptible de provoquer une modification de valence de l'ytterbium, totale ou pratiquement négligeable suivant la valeur de la pression (c.f. p. 92). Il en est probablement de même pour Eu, cependant il n'est pas possible d'expliquer, par ce seul effet, la présence de la discontinuité observée dans la variation de d_1 en fonction de Φ^{-1}. Nous pouvons simplement conclure que le phénomène physique qui lui donne naissance produit un effet analogue à celui que l'on obtiendrait en appliquant, aux grains formant les échantillons, une pression supérieure à 40 kbar (59). En fait deux phénomènes se produisent pour l'ytterbium massif sous 40 kbar : une diminution de la distance interatomique qui traduit une modification des propriétés locales de chaque atome et un changement de structure caractéristique d'une modification de l'ordre à grande distance dans le réseau cristallin. Dans un grain très petit, la notion d'ordre à grande distance disparaît et on peut s'attendre à ce que seule la variation de d_1 reste observable.

II - EFFETS LIES A LA MORPHOLOGIE DES ECHANTILLONS.

Dans ce paragraphe, nous allons examiner comment la morphologie de nos divers échantillons peut influencer les résultats expérimentaux.

Tout d'abord, il faut rappeler que les grains d'une même couche ne sont homogènes, ni en taille, ni en forme ; les valeurs indiquées pour la taille des grains sont donc toujours des valeurs moyennes $\overline{\Phi}$.

Nous avons vu dans le chapitre I page 22 qu'un échantillon obtenu par évaporation thermique contient un éventail assez large de tailles des grains. Deux échantillons pour lesquels $\overline{\Phi}$ sont respectivement égales à 30 Å et 40 Å possèdent donc un nombre de grains relativement grand dont la taille réelle est la même. En conséquence, la variation de la distance interatomique ne devrait pas présenter de discontinuité abrupte si la taille des grains était le seul paramètre en cause.

Nous avons obtenu une diminution de la taille moyenne des grains en diminuant l'épaisseur de l'échantillon, c'est-à-dire la quantité de matière déposée par unité de surface. Pour une quantité de matière supérieure à une valeur critique, il doit y avoir coalescence des cristaux et la couche est continue.

Par contre, lorsque la quantité de matière déposée est inférieure à cette valeur critique, les couches sont constituées de germes "isolés".

Quelques mesures de résistivité, effectuées pour nos divers échantillons d'ytterbium, nous ont permis de montrer que ceux-ci deviennent brusquement conducteurs lorsque leur épaisseur est supérieure à une quarantaine d'Å. Dans nos conditions d'expérience, la taille moyenne des grains est alors de l'ordre de 30 Å. Nous interprétons ce résultat par le fait que les couches deviennent continues. Pour des épaisseurs plus faibles, donc des tailles de grains plus petites, les cristaux d'ytterbium se déposent en ilôts séparés les uns des autres : il n'est plus possible de mesurer la résistivité de la couche.

Dans le cas d'échantillons formés de très petits grains, le rôle du support peut devenir important : si le support est métallique, les grains ne sont pas isolés électriquement. Il n'en est plus de même lorsque le support est un isolant. Nous avons déjà discuté les résultats de quelques expériences effectuées pour le gadolinium en utilisant SiO comme support. Nous avons alors envisagé la possibilité d'une contamination par des atomes d'oxygène en excès pour expliquer les résultats observés. Toutefois, nous avons pu montrer que la probabilité d'une telle contamination restait probablement faible. On peut suggérer que, lorsque les grains de l'échantillon sont électriquement isolés, il intervient une modification des propriétés électroniques entraînant une variation de la distance interatomique. Ceci expliquerait la dilatation observée pour la maille du gadolinium dans le cas d'échantillons SiO - Gd - SiO (cf. figure 15). Il serait probablement intéressant de reprendre les expériences en utilisant des protections isolantes autres que des oxydes afin de pouvoir confirmer ou non nos premiers résultats et l'interprétation proposée ici.

Nous pouvons donc conclure à la fin de ces deux premiers paragraphes que les discontinuités observées pour l'ytterbium et l'europium dans la variation de d_1 en fonction de Φ doivent être dues à une variation plus ou moins importante de la valence, ou encore du nombre d'électrons f, qui accompagne une modification de la morphologie des échantillons : ceux-ci passent brusquement de couches continues à des couches formées de grains isolés. La variation du nombre d'électrons f dans les terres rares divalentes doit donc être liée à un effet de volume. Nous discuterons ce point dans le prochain paragraphe.

III - EFFETS LIES AU VOLUME

Nous allons considérer maintenant comment peut s'expliquer une modification de la structure électronique lorsque l'échantillon est constitué de grains de très petites dimensions. Un petit grain de métal, assimilable à une sphère de diamètre Φ, contient un nombre N_a d'atomes donné par :

$$N_a = V N_A \frac{\rho}{A} = 0,315 \frac{\rho}{A} (\Phi_{\mathring{A}})^3.$$

où V est le volume de la sphère de diamètre Φ,

N_A le nombre d'Avogadro,

ρ la masse spécifique du métal,

A sa masse atomique.

Nous indiquons dans le tableau XI le nombre d'atomes contenus dans des grains de différentes tailles Φ ; les calculs sont effectués en utilisant pour masses spécifiques celles qui correspondent aux distances interatomiques observées expérimentalement. Les valeurs entre parenthèses sont obtenues par extrapolation.

La distance moyenne δ entre les niveaux d'énergie associés aux électrons de conductibilité d'un métal est

$$\delta \simeq \frac{E_F}{N}$$

TABLEAU XI

ϕ	Gd	Tb	Dy	Eu	Yb
80 Å	8150	8500	8500	5500	6400
50 Å	2000	2100	2100	1400	1600
35 Å	700	720	720	540	550
30 Å	440	460	460	340	430
20 Å	135	140	140	(100)	130
16 Å	70	73	73	(57)	70

où E_F est l'énergie du niveau de Fermi rapportée au potentiel moyen des électrons dans le cristal,

et N le nombre total d'états de conductibilité.

Nos échantillons ont été le plus souvent préparés et étudiés à température ordinaire ; kT est donc de l'ordre de $2,5.10^{-2}$ eV. Utilisant pour E_F une valeur de 6 eV (8), nous obtenons $\delta \sim kT$ lorsque N est de l'ordre de 240. Nous avons calculé les tailles des grains correspondantes pour chaque élément étudié. Elles sont égales à 20 Å pour les terres rares trivalentes et à 27 Å pour les terres rares divalentes. Ces valeurs sont de l'ordre de grandeur des tailles des grains les plus faibles que nous ayons étudiées. On peut alors envisager pour ceux-ci la formation de sous-bandes dont la présence devrait entraîner des modifications des propriétés de transport.

En fait, l'élargissement de chacun de ces niveaux par suite de l'incertitude sur la quantité de mouvement des électrons doit être largement suffisante pour masquer cet effet. Cette incertitude résulte de la localisation des électrons dans un grain de petites dimensions ; elle correspond donc bien à un effet de volume.

Considérons ce qui se passe dans une direction Ox. A une imprécision Δx sur la coordonnée de position x d'un électron, correspond une incertitude Δk_x sur la valeur du nombre de propagation telle que

$$\Delta x . \Delta k_x \sim 1 .$$

Dans le cas des terres rares, on peut penser qu'une modification de valence sera possible si la distance E_{f-d} entre la distribution 4f et la distribution 5d est de l'ordre de grandeur de l'incertitude sur l'énergie ΔE. Ceci se trouvera vérifié pour une taille critique des grains.

$$\phi_c \sim \frac{1}{\Delta k_{f-d}}$$

où Δk_{f-d} est l'incertitude sur le nombre de propagation qui correspond à une incertitude ΔE égale à E_{f-d} au voisinage de E_F .

En prenant $E_F = 6$ eV et $E_{f-d} \sim 1,5$ eV, on obtient pour la taille critique des grains, dans le cas de l'ytterbium :

$$\Phi_c \sim 10 \text{ Å}.$$

Compte tenu de la précision sur les déterminations de E_F et E_{f-d}, on peut dire que la valeur ainsi estimée pour Φ_c est en très bon accord avec la taille des grains formant les échantillons de type Yb III pur ($\Phi^{-1} \sim 8.10^{-2}$ Å^{-1}).

Nos échantillons correspondent en fait à un mélange de grains de tailles différentes ; il est donc normal d'obtenir une différence entre Φ_c et la valeur de Φ pour laquelle nous observons la discontinuité dans la variation de d_1. Cette différence, qui reste faible dans le cas de l'ytterbium, est nettement plus importante pour l'europium. La présence, dans un même grain, d'atomes ayant une distribution électronique différente pourrait aussi être envisagée dans ce dernier cas.

Nous sommes donc amenée à conclure que la structure électronique stable de l'ytterbium et de l'europium varie avec le volume de matière en jeu ; dans le cas de dépôts protecteurs métalliques, le nombre d'électrons de conductibilité augmente lorsqu'on passe du métal massif à un cristal de taille finie et très petite.

Nous noterons qu'à $\Phi_c \sim 10$ Å, on pourrait faire correspondre une pression d'environ 10 kbar en prolongeant la partie supérieure du diagramme (figure 37). D'après les résultats expérimentaux (55) (51) et le modèle théorique développé par B. COQBLIN et A. BLANDIN (38), au voisinage de 10 kbar, la résistivité de l'ytterbium commence à croître mais n'a pas encore atteint, en principe, la valeur pour laquelle celui-ci devient semi-conducteur ; au-delà de 40 kbar, par contre, la résistivité redevient caractéristique du métal massif. On peut alors se demander si à la variation brutale de distance interatomique ne correspond pas une transition semi-conducteur-métal (60).

Il serait évidemment nécessaire, pour confirmer cette interprétation, de pouvoir disposer de calculs théoriques de bandes, correspondant à des ensembles d'une ou plusieurs centaines

d'atomes de terres rares anormales, ou à défaut, d'une étude analogue à celle effectuée pour expliquer la transition de phase C.F.C. - C.C. et la transition semi-conducteur - métal de l'ytterbium massif (61). Des mesures de susceptibilité magnétique seraient aussi très souhaitables si elles s'avéraient techniquement possibles.

Remarquons que pour le gadolinium, nous avons observé une diminution du rapport c/a lorsque Φ diminue ; il existe, d'après ROCHER (53), un lien étroit entre la valeur du rapport c/a et les propriétés magnétiques des terres rares hexagonales : ce rapport est en effet égal à 1,59 pour le gadolinium et tend vers 1,57 pour les terres rares lourdes. De même ici, c/a tend vers 1,57 pour les plus petites valeurs de Φ, ce qui semble traduire l'importance d'un effet de volume sur les propriétés magnétiques du gadolinium.

CONCLUSION

Au cours de ce travail, nous avons étudié la structure cristalline de trois terres rares lourdes trivalentes, le gadolinium, le terbium et le dysprosium, et des deux terres rares anormales divalentes, l'europium et l'ytterbium, en couches minces.

Les couches de quelques dizaines à quelques centaines d'Å, polycristallines, ont été préparées par évaporation thermique sous vide ou sous ultra vide et protégées par des dépôts de métal ou, exceptionnellement, d'oxyde de silicium. Nous avons fait varier dans de larges limites les conditions d'obtention des échantillons, c'est-à-dire leur épaisseur, la vitesse de condensation, la nature et la température du support.

Nous avons pu mettre en évidence une influence prépondérante de la taille des cristallites sur la distance interatomique grâce à une analyse des diagrammes de diffraction électronique par transmission.

La taille moyenne des grains, ϕ, a été variée d'une dizaine à une centaine d'Å, les tailles les plus faibles ont généralement été réalisées en diminuant l'épaisseur de la couche. Nous avons déterminé ϕ à partir de la largeur des anneaux de diffraction. Nous avions préalablement vérifié que cette méthode, appliquée à des couches d'or et d'aluminium sans support, donnait des résultats en bon accord avec les mesures faites par microscopie électronique. Nous avons, de plus, observé que la dispersion des tailles de grains, autour de la valeur moyenne, est de l'ordre de $\pm$ 20 à 30 Å. Les diagrammes de diffraction ont été dépouillés en tenant compte d'éventuelles contaminations par l'oxygène ou l'hydrogène ; leur interprétation a été facilitée par la comparaison des intensités observées et calculées théoriquement.

Pour tous les échantillons de terres rares protégés par des dépôts métalliques, nous avons mis en évidence une diminution

de la distance interatomique d_1 d'autant plus importante que la taille moyenne Φ des cristallites est plus petite. Nous avons toutefois observé pour les deux terres rares anormales un comportement très différent de celui des terres rares normales : pour le gadolinium, le terbium et le dysprosium la variation de d_1, égale au maximum à 3 ou 4 °/₀, est linéaire en fonction de l'inverse de Φ ; pour l'europium et l'ytterbium, par contre, cette variation présente une discontinuité : nous observons, en effet, au voisinage de Φ = 30 Å pour l'ytterbium et 40 Å pour l'europium, une diminution brutale des distances interatomiques ; de valeurs voisines de celles de l'état massif, elles passent à des valeurs proches de celles que l'on pourrait attendre pour une terre rare normale trivalente. La variation totale de distance interatomique observée est d'un peu plus de 9°/₀ pour l'ytterbium et de 7 à 8 °/₀ pour l'europium.

Nous nous sommes tout d'abord efforcée d'interpréter les résultats observés pour les terres rares normales et, de part et d'autre de la discontinuité, pour Eu et Yb. La distance interatomique d_1 variant linéairement en fonction de $1/\Phi$, nous avons utilisé un modèle de goutte liquide et évalué les tensions superficielles f des cinq métaux étudiés. La variation obtenue pour f en fonction de Z est tout à fait analogue à celle observée pour la température de fusion, c'est-à-dire pour une grandeur qui caractérise la cohésion du solide. Il semble donc que la contraction observée pour d_1 lorsque Φ diminue puisse s'interpréter par un effet de pression superficielle.

La valeur obtenue pour la pression superficielle d'un échantillon de type YbIII est caractéristique d'une terre rare trivalente. De plus, à la contraction brutale observée pour d_1, correspond une variation de pression de l'ordre de 40 kbar , suffisante en principe pour amener une modification de valence de l'ytterbium massif. Enfin, à partir des spectres X observés pour nos différents échantillons d'ytterbium, nous avons pu conclure à une augmentation de valence lorsqu'on passe des échantillons de type Yb II à ceux de type Yb III. Tout ceci nous a amenée à attribuer la forte décroissance mise en évidence dans la variation de d_1 avec $1/\Phi$, pour Yb et Eu, à une

modification de la valence. Lorsque celle-ci varie de deux à trois, un électron 4f passe dans la bande de conductibilité. Or les états 4f de l'ytterbium et de l'europium sont relativement proches de la surface de Fermi. Une modification énergétique faible du système peut donc entraîner, dans ce cas, une variation de la distribution électronique.

Cette variation se produit de manière brutale lorsque les couches passent d'une structure continue, pour les grandes valeurs de ϕ, à une structure discontinue pour les faibles valeurs. Lorsque les couches sont formées de grains isolés, ayant chacun des dimensions faibles, on peut s'attendre à ce qu'il y ait une quantification du mouvement des électrons due à leur localisation dans chaque grain. Par suite du principe d'HEISENBERG, cela entraîne un élargissement des niveaux de conductibilité et des niveaux 5d, d'où une incertitude sur la distribution électronique qui peut expliquer le passage de la configuration $4f^{14}\ 6s^2$ à la configuration $4f^{13}(5d\ 6s)^3$. Nos résultats soulignent donc le rôle important que peut jouer la localisation spatiale des électrons sur leur distribution énergétique et aussi sur les distances interatomiques.

Nous espérons pouvoir étendre nos recherches à d'autres terres rares et tout particulièrement au cérium, ainsi qu'à des échantillons protégés par des dépôts isolants exempts d'oxygène. Les premiers résultats obtenus sur des échantillons SiO - Gd - SiO mettent en évidence une dilatation de la maille, pour les petites tailles de grains, qui pourrait s'expliquer par une modification des propriétés de transport lorsque les couches sont formés de grains électriquement isolés. Mais cette interprétation doit être étayée par de nouvelles expériences.

BIBLIOGRAPHIE

1 - P.W. BRIDGMAN Proc. Amer. Acad. Arts Sci. 62, 207, 1927.

2 - A. JAYARAMAN Phys. Rev. 137, A 179, 1965.

3 - A. JAYARAMAN Phys. Rev. 135, A 1056, 1964.
139, A 690, 1965.

4 - F.H. SPEDDING, J.J. HANAK, A.H. DAANE J. Less. Com. Metals 3, 110, 1961.

5 - R. KUBO Phys. Let. 1, 49, 1962.

6 - R. KUBO J. Phys. Soc. Jap. 17, 975, 1962.

7 - L. de BERSUDER Rapport CEA n° 1792. Saclay, 1961.

8 - R.C. KARNATAK Thèse de Doctorat d'Etat Paris, 1971.

9 - W.L. KORST, J.C. WARF Acta Cryst. 9, 452, 1956.

10 - T.B. RYMER Electron diffraction - Methuen - Londres, 1970.

11 - P. DEBYE. Ann. d. Phys. 46, 809, 1915.

12 - P. EHRENFEST. Proc. Amsterdam 17, 1184, 1915.
Verslagen Amsterdam 23, 1132, 1915.

13 - P. LARROQUE Thèse de Doctorat d'Etat, Toulouse, 1962.

14 - L. LAFOURCADE, C. BONNAFOUS, M. BRIEU, P. LARROQUE, C.R. Acad. Sci. Paris, B 264, 1644, 1967.

15 - H. GUENNOU, Rapport interne, Laboratoire de Chimie Physique Paris, 1969.

16 - BUNN CHART, J.E. BROCKLEHURST, H.S. PEISER
Research Lab. of ICI Ltd. Alkali Division Northwich, Cheshire.

17 - B. GOKHALE. Thèse de Doctorat d'Etat - Paris 1952.

18 - Y. CAUCHOIS, C. BONNELLE et coll. à paraître.

19 - F.H. SPEDDING, A.H. DAANE, K.W. HERRMANN, Acta Cryst. 9, 559, 1956.

20 - J.A. IBERS, Acta Cryst. 11, 178, 1958.

21 - C. BOULESTEIX, L. VALIERGUE, M. GASGNIER, CH. HENRY DE LA BLANCHETAIS, Thin Solid Films, 5, 15, 1970.

22 - C. BOULESTEIX, L. NEVOT, D. RENARD, L. VALIERGUE, M. GASGNIER, à paraître.

23 - D.R. STEPHENS, J. Phys. Chem. Solids 26, 943, 1965.

24 - W. KLEMENT, A. JAYARAMAN, Progress in Solid State Chemistry. H. REISS Ed. Pergamon, Oxford, Angleterre 1967, Vol. 3 p 289.

25 - F.X. KAYSER Phys. Rev. Let. 25, 662, 1970.

26 - F.X. KAYSER Phys. Status Sol. (a) 8, 233, 1971.

27 - F. TROMBE, M. FOEX, C.R. Acad. Sci. Paris, 235, 43, 1952.

28 - T. WAKIYAMA, R.M. BOZORTH, J. Phys. Soc. Jap. 17, 1670, 1962.

29 - V.V. VOROB'EV, Yu.N.SMIRNOV , V.A. FINKEL', Soviet Physics J E T P 22, 1212, 1966.

30 - P. LACOMBE. La diffusion dans les métaux. p 26. Comptes rendus du Colloque tenu à Eindhoven, 10 et 11 septembre 1956. Dunod.

31 - J.L. MEIJERING. La diffusion dans les métaux p 98. Comptes rendus du Colloque tenu à Eindhoven, 10 et 11 septembre 1956. Dunod.

32 - J.P. PEMSLER, J. Electrochem. Soc. 111 , 1185, 1964.

33 - C.A. WERT, Phys. Rev. 79, 601, 1950.

34 - C. BONNELLE, R.C. KARNATAK, C.K. JØRGENSEN, Chem. Physics Let. 14, 145, 1972.

35 - E. BUCHER, P.H. SCHMIDT, A. JAYARAMAN, K. ANDRES, J.P. MAITA, K. NASSAU, P.D. DERNIER Phys. Rev. B2, 3911, 1970.

36 - P.G. PALMER, T.D. CHIKALLA J. Less. Com. Metals 24, 223, 1971.

37 - Fiche ASTM n°5 - 0670.

38 - B. COQBLIN, A. BLANDIN Adv. Phys. 17, 281, 1968.

39 - J. FRIEDEL. Com. privée.

40 - S. KOBAYASHI, T. TAKAHASHI, W. SASAKI, J. Phys. Soc. Jap. 31, 1442, 1971.

41 - S. KOBAYASHI, T. TAKAHASHI, W. SASAKI, J. Phys. Soc. Jap. 32, 1234, 1972.

42 - V. BEZAK, J. Phys. Chem. Solids 27 , 815, 1966.

43 - K.A. GSCHNEIDER, Jr. Solid St Phys. 16, 275, 1964.

44 - F.W.C. BOSWELL, Proc. Phys. Soc. A 64, 465, 1951.

45 - H.J. WASSERMAN, J.S. VERMAAK, Surface Science 22, 164, 1970.

46 - D.W. PASHLEY, Adv. Phys. 14, 327, 1965.

47 - I. NEBENZAHL, Com. privée.

48 - H.T. HALL, J.D. BARNETT, L. MERRIL, Sci. 139, 111, 1963.

49 - H.T. HALL, L. MERRIL, Inorg. Chem. 2, 618, 1963.

50 - R.A. STAGER, H.D. DRICKAMER, Sci. 139, 1284, 1963.

51 - P.C. SOUERS, G. JURA, Sci. 140, 481, 1963.

52 - B. COQBLIN, Supp. J. Physique 32, C1-599, 1971.

53 - Y.A. ROCHER, Adv. Phys. 11, 233, 1962.

54 - D.B. Mc WHAN, T.M. RICE, P.H. SCHMIDT, Phys. Rev. 177, 1063, 1969.

55 - D. JEROME, M. RIEUX, Sol. St. Com. 7, 957, 1969.

56 - S. TANUMA, W.R. DATARS, H. DOI, A. DUNSWORTH, Sol. St. Com. 8, 1107, 1971.

57 - M. RIEUX, D. JEROME, Sol. St. Com. 9 , 1179, 1971.

58 - C.E. MONTFORT, C.A. SWENSON, J. Phys. Chem. Sol. 26, 623, 1965.

59 - F. VERGAND, C.BONNELLE, Sol. St. Com. 10, 397, 1972.

60 - N.F. MOTT, Rev. Mod. Phys. 40, 677, 1968.

61 - G. JOHANSEN et A.R. MACKINTOSH, Solid, St. Com. 8, 121, 1970.

ACADÉMIE DE PARIS

UNIVERSITÉ DE PARIS VI

4, Place Jussieu - 75230 PARIS-CEDEX 05

SERVICE DE LA SCOLARITE

Bureau des Enseignements du 3e cycle

TÉLÉPHONE 336-25-25 - 325-12-21

PERMIS D'IMPRIMER

DOCTORAT : DOCTORAT ES SCIENCES

THESE DE : SCIENCES PHYSIQUES

NOM : Madame VERGAND

Prénoms : Françoise

né le 6 juin 19 36 à HERBLAY Dépt Val d'Oise

1ère THESE : "Structure cristalline des terres rares en couches minces. Rôle de la taille des grains."

2e THESE (Propositions faites par l'Université) :

PRESIDENT : Mme LE CAUCHOIS

EXAMINATEURS : M. CURIEN
M. BLANDIN
M. BONNELLE
M. MOTT

Vu et Approuvé

PARIS, le 8 janvier 1973

Le Président

de l'Université de PARIS VI